

Факултет инжењерских наука Универзитета у Крагујевцу



Назив студијског програма: Машинско инжењерство

Ниво студија: Основне академске студије

Модул: Енергетика и процесна техника

Предмет: Енергија и животна средина

Број индекса: 502/2014

Бојан С. Средојевић

Искоришћење водоника као алтернативног извора горива завршни рад

Комисија за преглед и одбрану:

1. Др Небојша Лукић - ментор

2. _____

3. _____

Датум одбране: _____

Оцена: _____

У оквиру овог завршног рада кандидат треба да

Прикаже основне карактеристике елементарног водоника, као и значај примене водоника као еколошки погодног горива. Затим су представљени начини добијања водоника у лабораторијским условима као и у индустрији.

Овај рад треба да обухвати објашњење процеса електролизе и добијања водоника из метана, као и начине примене и имплементацију водоника као горива, примену водоника као горива у горивим ћелијама за добијање електричне енергије. Представи енергетску ефикасност водоника у зависности од начина производње и анализу трошкова складиштења и транспорта .

Препоручена литература:

[1] Др Небојша Лукић- Скрипта из предмета Енергија и животна средина; James A. Fay, Golomb, “Energy and Environment”, Oxford University Press, New York, 2002

[2] Posada, A; Manousiouthakis, V; “Heat and Power Integration of Methane Reforming Based on Hydrogen Production”, University of California, Los Angeles, California ,Ind. Eng. Chem. Res, 2005

[3] Sharon Thomas i Marcia Zalbowitz ;“Fuel Cells – Green power”, Los Alamos National Laboratory, Los Alamos New Mexico, 1997

Крагујевац, октобар 2018.

Ментор:

Др Небојша Лукић, редовни професор

Absatract

In this paper are presented the basic characteristics of elemental hydrogen as well as its representation are shown. In addition, certain methods of hydrogen production in industry as well as its production in experimental and laboratory conditions are presented.

Within the framework of laboratory preparation, the process of chloral alkaline water electrolysis, as well as its improvement, and the savings of electric and thermal energy by ionic activators is presented. As for industrial hydrogen production, the process of obtaining hydrogen from methane (steam reforming of hydrogen) is presented. Then the basic advantages and disadvantages of the application of hydrogen and its use in fuel cells as a fuel for obtaining electricity. Data on the economic analysis of hydrogen production and its efficiency as a fuel, which also includes the analysis of storage and transport costs and its energy efficiency.

Key words: hydrogen, fuel, electrolysis, energy, methane, fuel cells, electricity, energy efficiency.

Резиме

У овом завршном раду приказане су основне карактеристике елементарног водоника као и његова заступљеност. Поред тога приказани су и одређени начини производње водоника у индустрији као и његово добијање у експерименталним и лабораторисјким условима.

У оквиру лабораторјског добијања приказан је процес хлор-алкалне електролизе воде, као и његово побољшање и у уштеда електричне и топлотне енергије применом јонских активатора. Што се тиче индустријског добијања водоника представљен је процес добијања водоника из метана (парно реформирање водоника). Затим основне предности и недостаци примене водоника и његово коришћење у горивим ћелија као гориво за добијање електричне енергије. Дата је економска анализа производње водоника и његова ефикасност као енергента, у коју је такође укључена и анализа трошкова складиштења и транспорта и његова енергетска ефикасност.

Кључне речи: водоник, гориво, електролиза, енергија, метан, горива ћелија, електрична енергија, енергетска ефикасност

Садржај

Резиме	3
1 Увод.....	5
2 Водоник.....	6
2.1 Основне карактеристике	6
2.2 Својства.....	6
2.3 Једињења.....	8
2.4 Изотопи	8
2.5 Линијски спектар	9
3 Добијање водоника	11
3.1 Лабораторијско добијање.....	11
3.1.1 Електролиза	12
3.1.2 Јонски активатори.....	18
3.1.3 Утрошак енергије – каталитички ефекти у процесу електролизе.....	18
3.1.4 Резултати примене јонских активатора	19
3.2 Индустриско добијање	21
3.2.1 Парно реформирање метана (ПРМ)	21
3.2.2 Парцијална оксидација.....	24
3.2.3 Аутотермално реформирање	25
3.2.4 Комбиновање процеса електролизе са аутотермалним реформером	28
4 Примена водоника	29
4.1 Гориве ћелије.....	31
4.1.1 Ефикасност РЕМ гориве ћелије.....	36
4.1.2 Прорачунавање идеалног напона гориве ћелије.....	37
4.1.3 Количина топлоте коју генерише ћелија.....	38
5 Енергетска ефикасност.....	39
5.1 Анализа термичке ефикасности процеса парног реформирања.....	39
5.2 Поређење процеса производње водоника	42
6 Складиштење водоника у возилима.....	44
Закључак	45
Литература.....	46

1 Увод

Фосилна горива су руде формиране природним процесима, као што је анаеробна декомпозиција покопаних мртвих организама, која садржи енергију која потиче из фотосинтезе. Старост организама и фосилних горива која су из њих настала је типично више милиона година, а некад премашује 650 милиона година. Фосилна горива имају висок садржај угљеника и јављају се у виду нафте, угља и природног гаса. Неки од деривата који су у широкој употреби су керозин и пропан. Фосилна горива могу да буду у опсегу од испарљивих материјала са ниским односом водоника и угљеника као што је метан, до течности као што је бензин, до неиспарљивих материјала који се готово у потпуности састоје од угљеника као је антрацитни угаљ.

Фосилна горива се константно формирају путем природних процеса, међутим, она се генерално сматрају необновљивим извором енергије јер су потребни милиони година да се формирају, а познате резерве горива експлоатишу се и исцрпљују много брже него што се формирају.

Коришћење фосилних горива ствара огромне проблеме и озбиљне проблеме по живи свет. Сагоревањем фосилних горива се производи око 21,3 милијарди угљен-диоксида (CO_2) годишње. Процењује се да природни процеси могу да апсорбују само око половине те количине, тако да долази до нето повећања од 10,65 милијарди тона атмосферског угљен-диоксида годишње. Угљен-диоксид је један од гасова стаклене баште који повећава пријем радијације и доприноси глобалном загревању.

Применом ове врсте горива и његовим сагоревањем долази до ослобађања отровних гасова: азот оксида (NO_x) и сумпор диоксида (SO_2). При ослобађању гасови одлазе у атмосферу где се мешају са водом која се у виду киселе кише враћа на земљу. Није само сагоревање штетно. Сам процес експлоатације нафте, бушењем дубоких бушотина доводи до поремећаја водене флоре и фауне. Експлоатација угља условљава уништавање хиљаде и хиљаде хектара плодног земљишта и интензивно врши неадекватне промене природних екосистема.

Водоник се на нашој планети не појављује у природном облику као извор енергије, али јесте носилац, јер је спојен с другим елементима. Тренутно се издваја из метана или фосилних горива. Ипак, може бити добијен из различитих извора који се не могу појединачно користити као гориво за покретање возила. Технологија за издвајање водоника је у непрестаном развоју, а кључне ствари се тичу економског аспекта, наравно, јер је неопходно свести трошкове на минимум, уз могућност производње великих

количина. Главне препреке се тренутно тичу мале калоричне вредности по јединици запремине, велике масе танковања, складиштења, транспорта и пуњење водоника у возила. Инвестирање у инфраструктуру је огромно, а производња није ни изблиза довољно ефикасна. [1]

2 Водоник

2.1 Основне карактеристике

Од свих елемената који постоје у природи најпростији јесте водоник, који је најлакши од свих познатих елемената. Водоник као најлакши хемијски елемент има редни број 1, а то му је и масени број. Основне карактеристике дате су у табели 1. Иако се сматра да је водоник најзаступљенији елемент у васиони, на Земљи се јавља у веома малим количинама (од око 0,9% у горњим слојевима атмосфере). У земаљским условима веома ретко се налази у слободном стању, али зато гради велики број органских (ретка су органска једињења без водоника) и неорганских једињења. Његово најважније једињење је вода. Одатле водоник (H), на латинском *hydrogenium* треба да значи стваралац воде. Под нормалним условима на земљи, овај елемент је у гасовитом агрегатном стању, који није отрован, али је доста запаљив. Водоник је гас без боје, укуса и мириса, који бурно сагорева у ваздуху градећи воду.

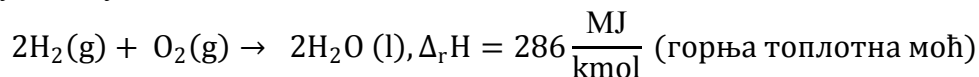
Језгро атома водоника садржи један протон, док се у електронском омотачу налази један електрон. Водоник је једини елемент који нема неутроне. На земљи његова највећа количина садржана је у води. Ипак сматра се да водоник чини 75% масе и 90% броја атома у васиони. Елементарни водоник на Земљи је присутан у веома малим количинама. [2]

2.2 Својства

При стандардним условима притиска и температуре, водоник је гас без боје, мириса и укуса, који је 14.4 пута лакши од ваздуха. Није отрован. Слабо је растворан у поларним, а боље у неполарним растварачима.

Охлађен на температуру кључања, кондензује се у безбојну течност која је најлакша од свих течности. Даљим одвођењем топлоте долази до орчвршћавања у прозачну чврсту материју хексагоналне кристалне структуре.

Запаљив је са границом експлозивности у ваздуху од 4-94 %. Минимална енергија иницијације паљења 0,02 MJ. Температура пламена при стехиометријском сагоревању је 1930 °C. Запаљен на ваздуху при 560 °C, сагорева готово невидљивим пламеном формирајући воду:



На собној температури није посебно реактиван, док при вишим температурама улази у низ реакција. Раствара се у многим металима, као што је платина.

Узрок слабој реактивности молекуларног водоника при собној температури је јачина једноструке ковалентне везе молекула. Та веза је најјача од свих једноструких ковалентних веза између два истоимена атома. При повишеној температури спаја се и с кисеоником из многих оксида, те тако делује као редукционо средство.

Табела 1.- Основна својства водоника [2]

Симбол	H
Проналазач	Henry Cavendish
Молекулска формула	H ₂
Атомски број	1
Релативна атомска маса (g/mol)	1,00794
Класификација елемента	неметал
Густина (kg/m ³)	0,0708
Тачка топљења (K)	14,01
Тачка кључања (K)	20,28
Опажајна својства	безбојан гас, без мириса и укуса
Атомски полупречник (pm)	79
Атомска запремина (cm ³ /mol ⁻¹)	14,1
Специфична топлота (на 20 °C J/g ⁻¹ mol ⁻¹)	14,267 (H-H)

2.3 Једињења

Једињења водоника могу се поделити на једињења у којима је присутан у негативном (-1) и позитивном степену оксидације (+1). Прва се називају хидридима, и представљају мањину водоникових једињења, док су друга пуно заступљенија и важнија. Водоник је саставни је део живог света, у којем игра једну од кључних улога.

Ковалентна и органска једињења: на собној температури није реактиван, док при вишим температурама улази у низ реакција. Познати су милиони угљоводоника који су подручје проучавања органске хемије. Водоник ствара једињења и са елементима који имају већу електронегативност, као што су халогени елементи (F, Cl, Br, I). Кад се спаја са флуором, кисеоником или азотом водоник се може везати јаким нековалентним везом, која се зове водонична веза, и која је критична у стабилности многих биолошких молекула. Водоник се везује и за мање електронегативне елементе, као што су метали и полуметали.

Хидриди: су једињења разних хемијских елемената с водоником. s-блок чине елементи прве и друге групе периодног система елемената. Р-блок чине елементи 13-17. групе периодног система елемената. То су најважнији хидриди, и често се користе у пракси. Деле се на киселе, базне, амфотерне и неутралне. Кисели хидриди су они хидриди који у реакцији с водом дају киселине. Базни хидриди у реакцији с водом дају базе. Амфотерни хидриди се зависно од реакције могу понашати и као киселине и као базе. Неутрални хидриди не реагују са водом. [2]

2.4 Изотопи

Елементарни водоник састоји се од обичног водоника (Протијума) (>99,98%), док остатак (готово 0,02%) чини тешки водоник (деутеријум) с траговима супертешког водоника (трицијума).

- ^1H или протијум је далеко најзаступљенији изотоп водоника, којег има више од 99,98%. Има један протон и један електрон. За разлику од свих осталих изотопа, он нема неутрон.

- ^2H или деутеријум, има један протон и један неутрон у нуклеусу, те један електрон. Сматра се да сав деутеријум у свемиру потиче још од времена Великог праска. Деутеријум није радиоактиван, и не представља значајну опасност за здравље. Он се користи и код нуклеарне магнетно резонантне спектроскопије, за означавање нерадиоактивних материја у растварачу. Вода која садржи атоме деутеријума се назива тешком водом. Тешка вода се користи у нуклеарним реакторима за смањивање брзине брзих неутрона, као и за хлађење

нуклеарних реактора. Деутеријум представља могуће гориво за добивање електричне енергије из нуклеарне фузије.

- ³Н или трицијум, има један протон и два неутрона у нуклеусу, те један електрон. Трицијум је радиоактиван, распада се у хелијум-3 изотоп, уз појаву бета-честица и има време полураспада од 12,32 године. Толико је радиоактиван да се користи за луминисцентне боје, које се користе и код сатова, код којих се може видети вријеме и у мраку. Стакло спречава да мала количина радиоактивности изађе. У природи се трицијум може наћи у врло малим количинама у атмосфери, а настаје услед деловања космичких зрака. Трицијум може настати код тестирања нуклеарног оружја. Трицијум представља могуће гориво за добијање електричне енергије из нуклеарне фузије. Он се користи у хемијским и биолошким експериментима као радиоактивни означивач. [2]

2.5 Линијски спектар

Линијски спектар водоника је приказан на траци црне позадине са уским линијама различитих боја: две љубичасте, једна плава и једна црвена. Емисионе линије спектра водоника припадају видљивом спектру светлости. То су четири видљиве линије Балмерове серије¹.

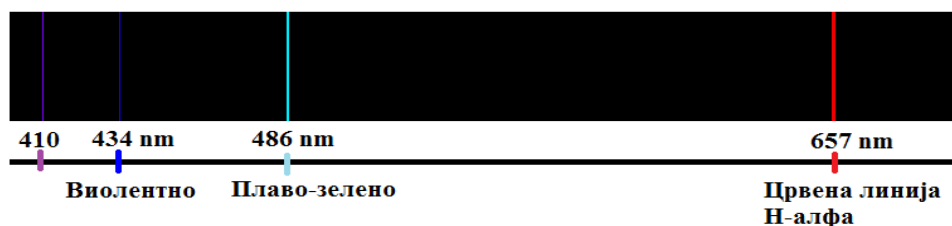
Видљиви део спектра водика показује четири таласне дужине: 410 nm, 434 nm, 486 nm и 657 nm, и представљају емисију фотона, која настаје скоком електрона са вишег енергетског нивоа на енергетски ниво 2. Један део Балмерове серије је у ултраљубичастом делу спектра, јер је таласна дужина мања од 400 nm.

Због релативно једноставне атомске структуре, тј. због тога што се атом водоника састоји само од протона и електрона, уз спектар светлости који производи или га апсорбује, водоник је био централна фигура за развој теорије структуре атома. Шта више, одговарајућа једноставност молекула водоника и одговарајућих катјона H_2^+ , водила је до потпунијег разумевања природе хемијских веза, која је уследила убрзо након појаве квантно-механичког третмана атома водоника средином 1920. године.

Линијски спектар водоника приказан је на слици 1. На једном крају спектралне линије су јасно раздвојене, а на другом крају се згушњавају и завршавају на таласној дужини која представља границу серије. Линија која се налази на највећој таласној

¹ **Балмерова серија** у атомској физици, представља једну од емисионих спектралних линија водика, која настаје скоком електрона из виших квантних енергетских нивоа у ниже.

дужини представља почетну линију, а у индексу ознаке је грчко слово α . Затим, према краћим таласним дужинама, следе остале линије са индексима β , γ ...



Слика 1.- Линија спектра водоника [3]

Међу првим примећеним квантним ефектима код водоника је управо његов линијски спектар, пола века пре увођења теорије квантне механике. А. Ангстрем је 1853. направио експеримент у којем је гас водоника у стакленом суду (при ниском притиску) побуђивао електричном струјом (довођењем напона на крајеве суда). Овај гас је емитовао зрачење из којег је издвојени узак сноп доведен на призму давао правилно раздвојена четири снопа светлости различитих боја.

Други примећен ефекат (није био објашњен у то време) је произашао из Максвеловог посматрања водоника. Максвел је приметио да специфична топлота H_2 испод собне температуре, необјашњиво одступа од оне код других диатомних гасова и почиње да личи на ону код једноатомских гасова на Криогеним температурама. Овај ефекат је касније објашњен уз помоћ квантне теорије, односно утицајем квантоване енергије нивоа на расподелу топлотне енергије у ротационо кретање код водоника на ниским температурама. Двоатомни гасови који се састоје од тежих атома немају широко распоређене нивое и не показују исти ефекат као водоник. [3]

Балмерова формула:

$$\lambda = \lambda_0 \frac{n^2}{n^2 - 2}, \quad (1)$$

где је: $n=3,4,5,\dots (n>2)$ а λ таласна дужина у nm.

$\lambda_0 \approx 365 \text{ nm}$ - константа која је експериментално одређена и представља ултраљубичасту границу

Швајцарски научник Риц је теоријски показао да Балмерова формула може да се напише у општем облику, једначина 2.

Рицова формула:

$$\frac{1}{\lambda} = R \left(\frac{1}{m^2} - \frac{1}{n^2} \right), \quad (2)$$

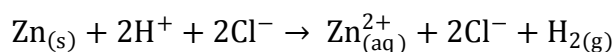
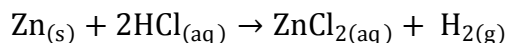
где је: $n = m+1, m+2, m+3, \dots$; а $R \approx 1.1 \cdot 10^7$ Ридбергова константа.

Граничне вредности таласних дужина добијају се за $n \rightarrow \infty$.

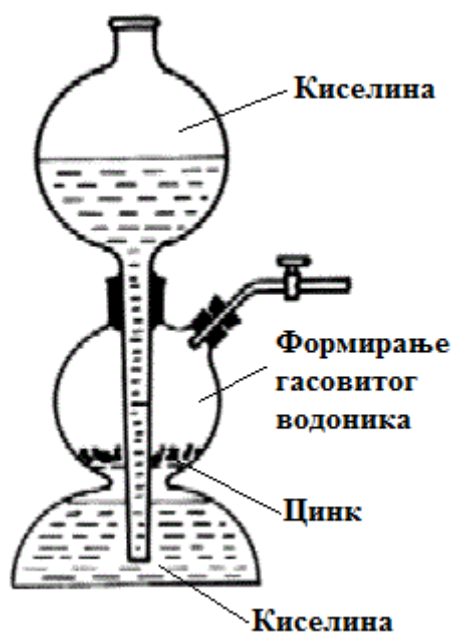
3 Добијање водоника

3.1 Лабораторијско добијање

Најчешће се добија онако како га је први пут Кевендиш добио, тј. реакцијом цинка и хлороводоничне киселине, уместо које се често користи ратуђена сумпорна киселина:



За развијање гасова у лабораторији најпогоднији је Кипов апарат ², јер се реакција у њему може прекинути и на тај начин производе само потребне количине гаса.



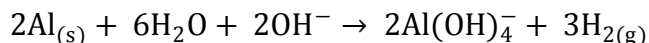
Слика 2.- Кипов апарат [2]

Може се добити и реакцијом воде с чврстим хидридами, као што је калцијум хидрид:



² **Кипов апарат**- врста је сложеног лабораторијског посуђа које служи за контролисану производњу малих количина гасова, најчешће сумпорводоника, водоника и угљеник (IV) оксида. Производе се углавном од стакла, а има их и од полиетена.

те реакцијом метала негативног редукцијског потенцијала с лужинама, ако ти метали стварају хидроксидне комплексе:



3.1.1 Електролиза

Водоник је енергетски медијум будућности, који ће вероватно заменити полако нестајућа, фосилна горива. Не налази се у природи као сировина, већ га треба производити. То значи трошити примарну енергију из других извора за његово добијање. Ипак, он је погодан као енергетски медијум јер његова употреба не загађује околину, пошто је производ његове употребе за добијање енергије, вода. Енергија се у њему може ускладиштити, погодан је за транспорт енергије путем гасовода, из њега се директно може добити електрична струја помоћу тзв. горивих ћелија.

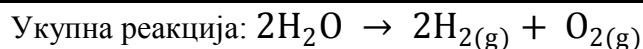
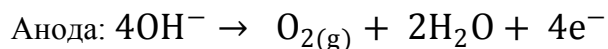
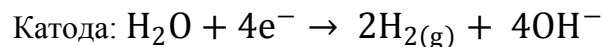
Једна од метода за производњу водоника је електролиза. Вишедеценијско потискивање ове методе на рачун других, повезано је са великим утроском енергије потребне за производњу водоника (око 4,5 до 5 kWh/m³ H₂) у индустријским електролизерима. Развој у области електролизе, води ка смањењу утроска енергије у производњи водоника. Постоје разни начини којима се може повећати ефикасност електролизе. Они су везани за: унапређење геометрије електролитичке ћелије, развој нових мембранских, електродних и електрокаталитичких материјала.

Водоник постоји на Земљи у својој слободној форми (H₂) само у малим количинама, па је потребно произвести га из материјала као што су вода (у којој је доступан у готово неисцрпним количинама), угљоводоници (пиролиза). Уобичајен начин за то је процес електролизе, цепањем воде (H₂O) на саставне делове - водоник и кисеоник. Екстракција енергије из водоника је обрнут процес електролизе, па је крајњи производ сама вода. Неке од многобројних врста електролизре су: хлор-алкална електролиза, PEM, биокаталитичка електролиза, електролиза при високим притисцима и температурама...

Електролиза воде је савремен, једноставан, чист и са становишта енергетике веома значајан начин добијања водоника. Овом методом се добија водоник чија чистоћа може да достигне и 99,99%. Технолошке подобности електролизе чине да се она интензивно истражује да би се учинила и економски прихватљивом (троши се електрична енергија).

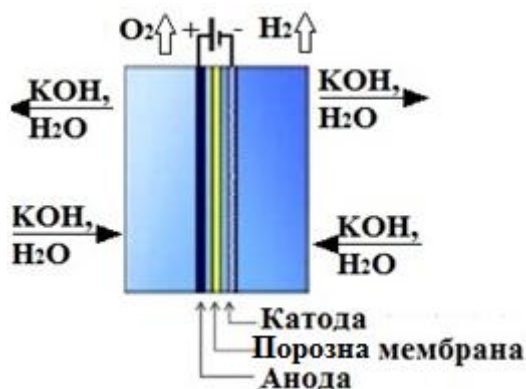
Добијање водоника електролизом постиже се проласком једносмерне струје кроз електрично коло које чине две електроде уроњене у одговарајући водени раствор.

Молекул воде се том приликом разлаже на кисеоник који се издваја на аноди (позитивно наелектрисаној електроди) и водоник који се издваја на катоди (негативно наелектрисаној електроди):

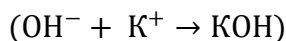
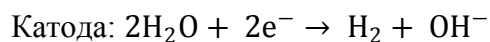
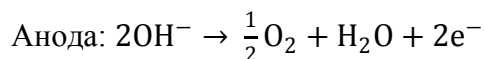


Алкална електролиза

Овај тип електролизе има дугу истоју примене у хемијској индустрији, алкални електролизери (слика 3) састоје се од две карактеристичне електроде између којих се налази течни електролит, и то може бити калијум-хидроксид (KOH) или натријум хидроксид (NaOH). Електроде су раздвојене мембраном која их штити од од дејства гасова и омогућава преношење хидроксидних (OH^-). Танка порозна мембрана (дебљине између 0,050 to 0,5 mm) спречава пролазак електрона и тако онемогућава кратак спој између електрода иако се оне налазе на малој раздаљини.



Слика 3.- Шематски приказ алкалног електролизера са KOH као електролитом [4]

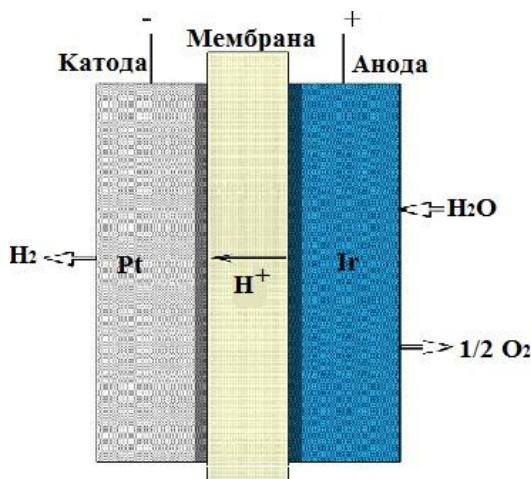


Скорашња истраживања показују да су електролизери који имају катализаторе на бази никла (Ni), који је много стабилнији у реакцији са кисеоником, и алкални електролит компетитивнији и ефикаснији од PEM електролизера у којима се примењују киселине као електролит и електрокатализатори на бази платине. За неометано и ефикасно одвијање

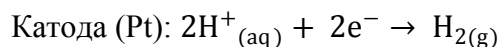
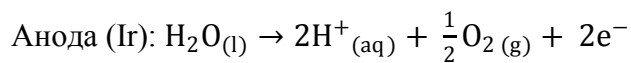
процеса електролизе веома је битно присуство минерала у води. Вода у свом природном сатању садржи бројне минерале, од којих су неки алкални а други кисели. Вода која има рН вредност 7 сматра се алкалном, док је вода са рН вредношћу испод 7 кисела. Само у та два случаја је могуће остварити електролизу, тј вода мора у себи имати јоне који ће проводити електричну енергију. Процес алкалне електролизе одвија се на температури од 60 до 80 °C, и напону 1,8-2,4 V. Густина енергије по јединици површине је мала и износи 1,0 W/cm², потрошња специфичне енергије 4,2-5,9 kWh/Nm³ и ефикасност 52-69%. , Количина произведеног водоника за један сат нешто мања од 760 Nm³. [4]

Proton Exchange Membrane (PEM) електролиза

Је електролиза у ћелији опремљеној чврстим полимерним електролитом који је одговоран за провођење протона, сепрацију гасова који су продукт реакције, и изолацију електрода од електрона. РЕМ електролизери (слика 4) дизајнирани су тако да превазиђу проблем мале густине енергије по јединици површине (4,4 mW/cm²), малу густину електричне струје и функционисање под високим притиском , за разлику од алкалних електролизера.



Слика 4.- Шематски приказ РЕМ електролизе [5]



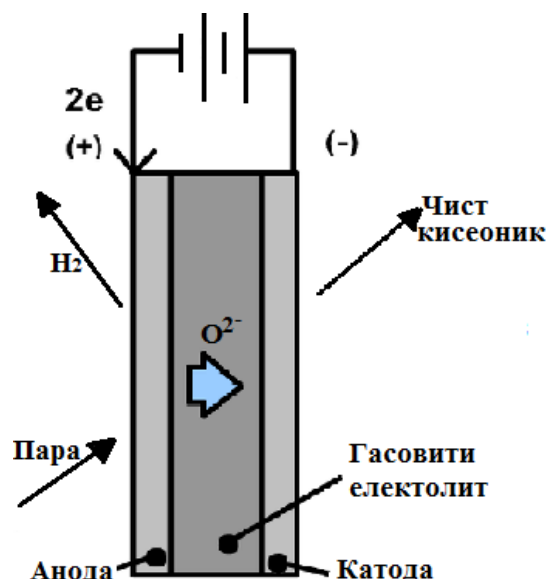
РЕМ електролизери користе чврсте полимерни електролит који проводи протоне са аноде до катоде а у исто време врши и електричну изолацију електрода. Реакција на аноди назива се још и кисеонична реакција, где се реактант течне воде испоручује у катализатор где је испоручена вода оксидована до кисеоника, протона и електрона. Друга половина укупне реакције је катодна реакција која је позната као водонична реакција, где су испоручени

електрони и протони који спроведени кроз мембрану комбиновани да стварају гасовити водоник.

Ако је електролизер оперативан и при високим вредностима густине електричне енергије то резултује смањењем трошкова, поготову када је систем спојен са обновљивим извором енергије, код ког мале промене могу резултовати неискоришћеном улазном енергијом за електролизу. Полимерни електролит омогућава функционисање PEM електролизера при високим притисцима чак и уз помоћ веома танке мембране (100-200 μm). Пошто је електролит од чврстог материјала веома је мала проводљивост гасова а то резултује чисточом финалног производа реакције тј. водоником. Одржавање тачно одређене чистоће гаса од пресудног је значаја за његову даљу употребу и коришћење у горивим ћелијама. У стандардним условима укупна енергија неопходна за раздвајање воде износи 285,9 MJ/kmol (237,2 MJ/kmol електричне енергије и 48,7 MJ/kmol топлотне енергије), само мали део те енергије за одрживу електролитичку реакцију чини топлотна енергија, целокупан преостали електрична енергија. Операциони параметри: густина струје 0,6-2 A/cm², специфична потрошња енергије 4,2-5,6 kWh/Nm³, количина произведеног водоника за један сат 30 Nm³. [5]

Електролиза при високом притиску и температури

Повећање одређених операционих параметара као што су притисак и температура резултује смањењем електричне отпотности материјала и повећањем концентрационог потенцијала, док реверзибилни и активациони потенцијал опадају. Енергетска ефикасност на температури од 350 °C/100 bar-а је 17% већа него ефикасност при температури од 80 °C и притиску 1 bar. Шематски приказ термолизе (електолиза при високим температурама) дат је на слици 5. Топлотна енергија је доста јефтинија од електричне и на температури од 2500 °C уопште није неопходна електрична енергија за електролитичку реакцију је се раздвајање воде врши уз помоћ процеса термолизе, међутим у пракси није могуће остварити тако високу температуру, препоручене температуре за високотемпературну електролизу су од 100 до 850 °C. Најпростије речено електрична енергија докази од топлотних мотора, специфична енергија неопходна за производњу 1 kg H₂ је 146,86 MJ, а ефикасност расте са порастом температуре и на 100 °C-41% (350 MJ топлотне енергије) а на 850 °C-64% (225 MJ).



Слика 5.- Шематски приказ термолизе [6]

Разлика између РЕМ електролизера и електролизера који раде са високим притисцима је притисак излазног (добијеног у реакцији електролизе) водоника од 12-20 МПа (120-200 bar-a) на температури од 70 °C. Излагање високом притиску у електролизеру, које захтева 3% укупне уложене енергије, елиминише потребу за водениковим екстерним компресом. [6]

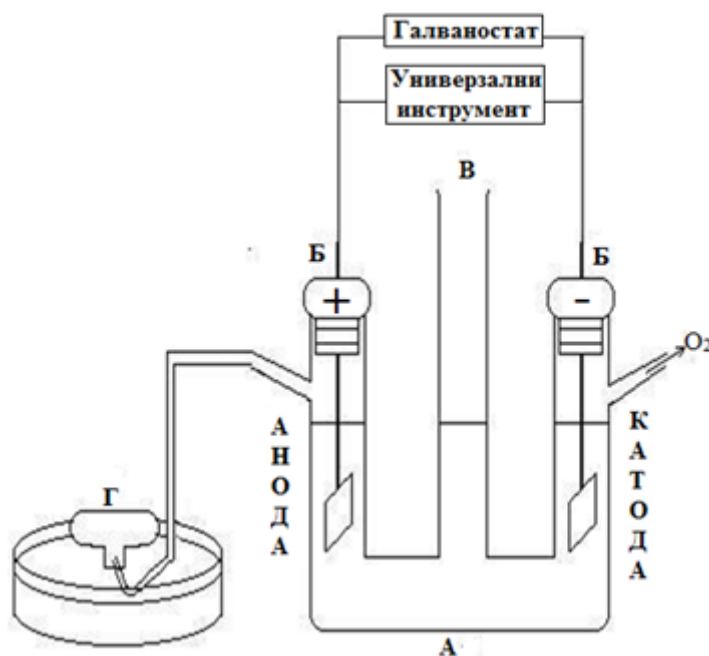
Биокаталитичка електролиза

Још се назива и електрохидрогенеза је процес стварања водоника у облику гаса , уз помоћ бактерија, из разложене органске материје при веома малим електричном напону (0,2-0,8 V).

Хлор-алкална електролиза

Алкални електролизери користе водени раствор калијум хидроксида и називају се конвенционалним електролизерима. Због отпорности према корозији конструкционих метала челика и никла у растворима база, практично је применити електролизу из водених раствора калијум- или натријум-хидроксида при концентрацији од 20% до 30%, који имају високу електричну проводљивост. Други електролити који би се могли употребити јесу разблажена сумпорна киселина или раствор натријум сулфата. Међутим, прва је превише корозивна за уобичајене конструкционе материјале, док је друга такође у одређеној мери корозивна и нема тако високу проводљивост као раствор калијум хидроксида.

Напон разлагања воде из алкалних раствора $\text{pH}=14$, на 20°C , при стандардним условима износи око $1,23\text{ V}$. Услед знатне иреверзибилности електродних процеса при електролизи воде, напон разлагања је увек знатно виши од $1,23\text{ V}$ тако да примењени напон мора бити преко 2 V за одржавање задовољавајуће брзине електролизе и зависи од густине струје и материјала електрода.



Слика 6.- Шема електролизера [7]

А- електролитичка ћелија; Б- Ni електроде; В- место за термометре и допуну електролитичке ћелије; Г- посуда у којој се издваја водоник

Електролитичка ћелија (слика 6) је стаклена U-цев (А) у коју се, на сопственим пластичним држачима, стављају електроде (Б). Централни део служи за додавање електролита (Ц). Активна запремина ћелије је око 70 cm^3 (ширина ћелије је око 110 mm , висина 90 mm , а пречници одговарајуће U-цеви и централног дела су 25 и 15 mm). За одржавање жељене температуре користимо водени термостат. Обе електроде направљене су од никла, који се често примењује у индустријској пракси. Укупна радна површина електроде- катоде, на којој се издваја водоник, износи 6 cm^2 . Остатак електроде заштићен је двокомпонентним лепком и не представља радну површину електроде. Електроде су причвршћене за пластичне држаче који имају на себи прстенове ради заптивања, и стављају се одозго у електролизер. Водоник који настаје електролизом цревима се уводи у суд (Г).

3.1.2 Јонски активатори

Још један од начина за побољшање ефикасности електролитичког процеса развијања водоника је додавање комплекса д-метала у електролит. Комплекси егзистирају у јонском облику у раствору и због тога су названи јонским активаторима. Њихова улога се може састојати у томе што комплексирањем долази до чишћења електродне површине (депоновања метала на површини катоде), долази до смањења наднапона за развијање водоника, а такође се омогућава енергетски повољнији пренос протона из електролита до површине катоде.

У овом процесу електролизе коришћен је комплекс кобалта, трис (етилендиамин) кобалт (III) - јон, као јонски активатор. Приликом процеса електролизе са овим комплексом долази до формирања финог, црног депозита на површини катоде, који практично постаје радна површина. Овај слој чини метал из анјонског дела комплекса који се депонује на електродну површину. Познато је да је стање електродне површине веома значајно за електрокаталитичке процесе. Одржавање површине електроде у апсолутно чистом стању је немогуће. Употребом јонских активатора овај проблем се превазилази. Претпоставља се да анјонски део комплекса кобалта игра улогу “моста” који убрзава процес приласка H^+ јона електродној површини и разелектрисања на њој.

3.1.3 Утрошак енергије – каталитички ефекти у процесу електролизе

Под термином електрокатализа подразумевају се каталитички ефекти у електролитичком процесу који су резултат примене јонских активатора. У индустријској примени електролизе каталитички ефекти на електродним површинама, у смислу убрзања електродних процеса, су од велике важности. Утрошак електричне енергије код електролизе дат је формулом:

$$Q = U \cdot I \cdot t \quad (3)$$

где је Q потрошња енергије у $kJ/kmol$, U укупан напон електролизе у V , односно разлика потенцијала катодне и анодне реакције и пада напона кроз електролит, I укупна струја у A , t време у секундама за које се развије одређена запремина водоника.

Већа пажња у електрохемијским истраживањима је посвећена побољшању каталитичких особина материјала. Нађено је да неке легуре показују бољу каталитичку активност него чисти метали. Неки електронски проводни оксиди такође су добри

катализатори. Њихово дејство се између осталог заснива и на развијености површине, јер се ради о ситнозрнастим поликристалним материјалима. Сматра се да нека једињења, као што су метал-јонски комплекси или соли прелазних метала, тзв. јонски активатори, или њихове комбинације, могу довести до каталитичких ефеката код електролизе воде из алкалних раствора. Евентуално смањење потрошње енергије, дато једначином (1), до којег долази при примени активатора може послужити као индикатор њиховог каталитичког ефекта. Са становишта примене, ирелевантно је на који је начин реакција убрзана, важно је само да се при задатом наднапону електродна реакција брже одиграва.

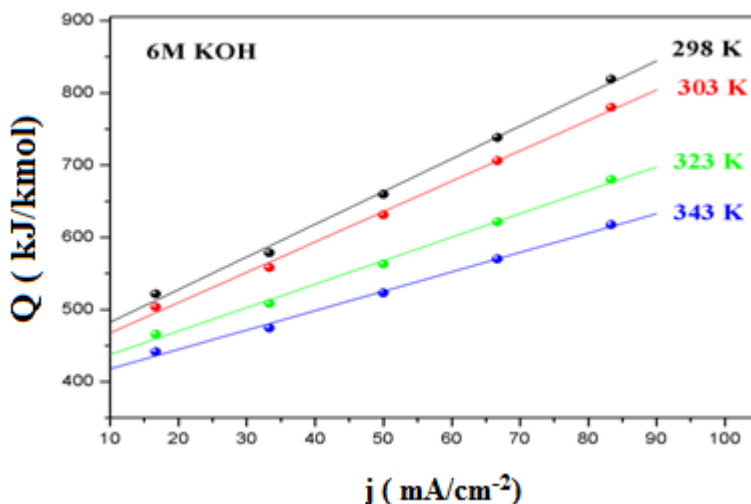
3.1.4 Резултати примене јонских активатора

Као што је напоменуто у одељку 2.1.3 утрошак електричне енергије Q , код електролизе дат је формулом (1). Резултати ће бити приказани графички као $Q = f(j)$ и $Q = f(j, T)$, где је густина струје ($j = I/S$, S представља укупну површину електроде). Помоћу добијених резултата мерења приказани су графици зависности потрошње енергије по 1 mol-у електролитички издвојеног водоника на Ni катоди од густине струје на различитим температурама:

А) Основног електролита

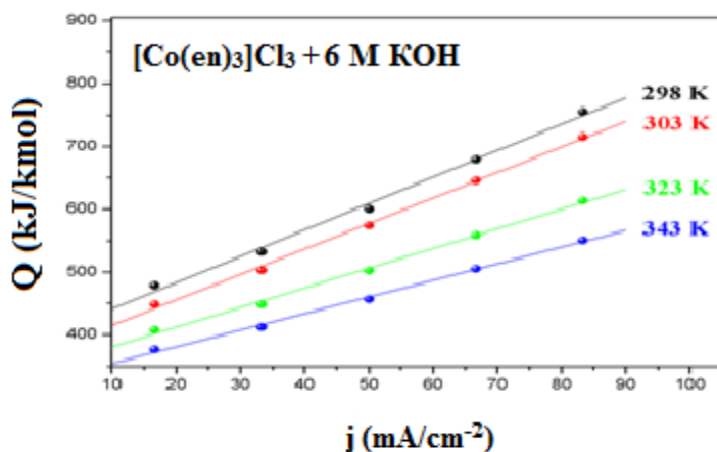
Б) Јонског активатора на бази комплекса $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ у раствору основног електролита.

➤ Потрошња енергије основног електролита дата је на слици 7.



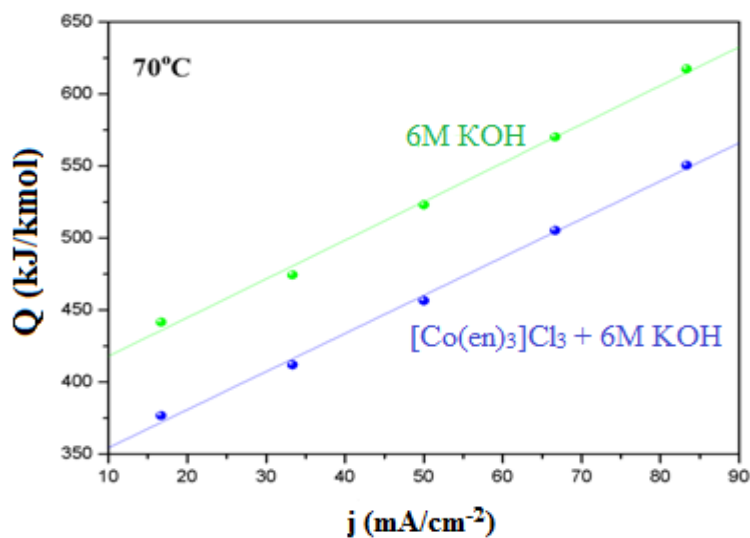
Слика 7.- Зависност потрошње енергије по 1 mol-у електролитички издвојеног водоника на Ni катоди од густине струје на различитим температурама [7]

- Потрошња енергије основног електролита са додатком јонског активатора приказана је на слици 8.

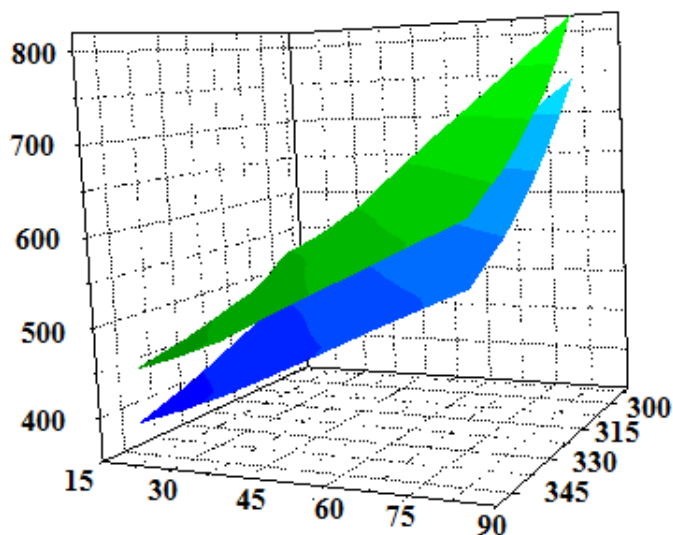


Слика 8.- Зависност потрошње енергије по 1 mol-у електролитички издвојеног водоника на Ni катоди од густине струје на различитим температурама код раствора основног електролита са додатком јонског активатора на бази кобалта $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ [7]

- Упоређивање потрошње енергије основног електролита са и без јонског активатора (слика 9).



Слика 9.- Приказивање уштеде енергије на 70°C стандардног раствора у поређењу са додатком јонских активатора [7]



Слика 10.- 3D приказивање уштеде енергије у зависности од температуре [7]

На слици 10 може се уочити да утрошак електричне енергије расте са порастом густине струје и код електролита са и без јонског активатора. При вишим температурама утрошак електричне енергије опада и с тога је најмањи утрошак био на температуре од 700°C (973 K). При додавању јонског активатора раствору основног електролита утрошак електричне енергије знатно опада, што је потврдило хипотезу изнету у раду. [6]

3.2 Индустијско добијање

3.2.1 Парно реформирање метана (ПРМ)

У данашњим енергетским системима носиоци енергије су: електрична енергија, бензин, дизел и природни гас³. Они носиоци енергије су добијени претварањем из примарних извора енергије као што су: угаљ, нафта, подземни метан, нуклеарна енергија...

Основни циљ њихове прераде јесте добијање финалног производа (сировине), која има одговарајућу енергетску вредност, која је погодна за експлоатацију, транспорт и примену у различитим гранама индустрије. Примарна визија за будућност је коришћење

³ Природни гас се углавном састоји од метана (CH_4) помешаног са CO_2 и још неких тешких угљоводоника. Комбиновањем паре са метаном при високим температурама настају оксиди угљеника.

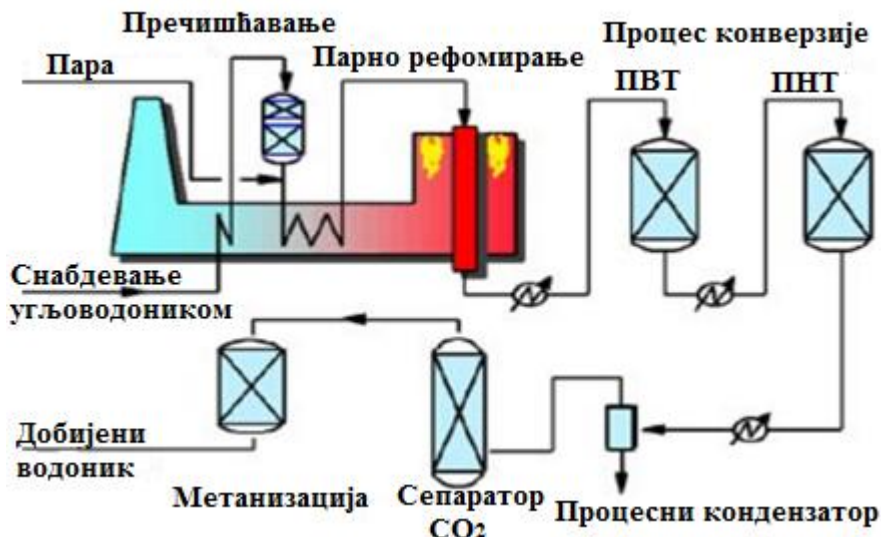
електричне енергије и водоника као главних носиоца одрживе енергије. Највећа економичност производње водоника долази из познавања процеса добијања из природног гаса. У САД-у 95% водоника добија се процесом парног реформирања метана, а глобално овај процес је заступљен негде око 48%. Примена овог процеса отвара водонику као енергенту велике могућности. Слика 11 представља шему постројења.

Процес производње

Парно реформирање метана састоји се из два корака или подпроцеса:

1. Реформирање природног гаса предста реаговање метана са паром при високим температурама (750-800 °C), као производ реакције добија се синтетички гас који се може окарактерисати као мешавина водоника (H_2) и угљен-моноксида (CO).

2. Реакција промене је други корак ПРМ у коме угљен-моноксид произведен у првој реакцији реагује са паром преко катализатора и настаје мешавина водоника и угљен-диоксида (CO_2). Ова рекација се одиграва такође у две фазе, прву карактерише одвијање при нешто вишој температури од 350 °C (ПВТ), а другу ниска температура одвијања од 190-210 °C (ПНТ).



Продукти процеса парног реформирања метана, поред водоника, су такође мале количине угљен-моноксида, угљен-диоксид и хидроген-сулфид. Због тога је неопходно прочистити и уклонити све нежељене гасове и честице, количина и степен пречишћености зависи од намене водоника.

Примарно пречишћавање укључује следеће кораке:

- Пречишћавање улазне сировине- у овом процесу елиминшу се све штетне и отровне честице, укључујући сумпор (S) и хлор (Cl), како би у даљем току процес могао несметано да се одвија а такође и заштите витални елементи постројења и продужи њихов животни век.
- Пречишћавање финалног производа ПРМ- у течном систему апсорбције елимише се штетни CO_2 , добијени гас затим подлеже процесу метанизације у циљу редуковања и уклањања трагова оксида угљеника. Постројења новијег типа уместо процеса метанизације користе апсорбцију при високом притиску за добијање висококвалитетног водоника, чистоће 99,99%.

Висока ефикасност примене водоника лежи у његовој чистоћи. За што је могуће боље функционисање горивих ћелија неопходан је најчистији водоник. Концентрација нечистоћа изазива низ проблема, као што је онемогућавање рада горивих ћелија у оптималном режиму, спречавање деловања катализатора и отказивање рада мембрана. Да би се адекватно искористио у индустрији неопходно је предузети додатне мере за његово пречишћавање, засноване на елиминацији угљен-диоксида и технологији секвестрације.

Парно реформирање метана је широко примељива индустријска метода добијања водоника. Постријење за ПРМ су веома велика и централизована а такође се могу примењивати у хемиској индустрији и рафинисању нафте. Тренутни иновациони и идејни пројекти усмерни ка децентрализовању ових постројења и формину мањих производних јединица високе ефикасности и по могућности њиховој мобилности. ПРМ представља економичан, ефикасан и сврсисходан процес добијања водоника који пружа адекватне еколошке бенефите данашњице. Ефикасност овог процеса производње иде од 65% до 75%, што је за данашње индустријске начине масовне производње сам врх. Природни гас је конвенционалан, лак за руковање и лако доступан (на простору САД-а и Канаде), извор водоникове сировине. Цена производње из природног гаса путем процеса ПРМ зависи од цене наглобалном тржишту, и њеног варирања. Оно што заправо представља велику предност је то што су постројења за добијање метна већ добро развијена и позиционирана.

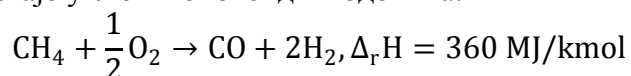
Главни параметри који су дискутабилни јесу емисија CO_2 при оваквом добијању водоника. Велика централизована постројења емитују скоро дупло више угљен-диоксида него што се произведе водоника⁴. Због тога је неопходна додатна технологија елиминисања штетних гасова (концентрованог CO_2 који се емитује у атмосферу). Примена секвестрације доводи до повећања трошкова као и чињеница да је овај процес релативно

⁴ Маса CO_2 је 2.51 пута већа у односу на количину H_2 који се произведе.

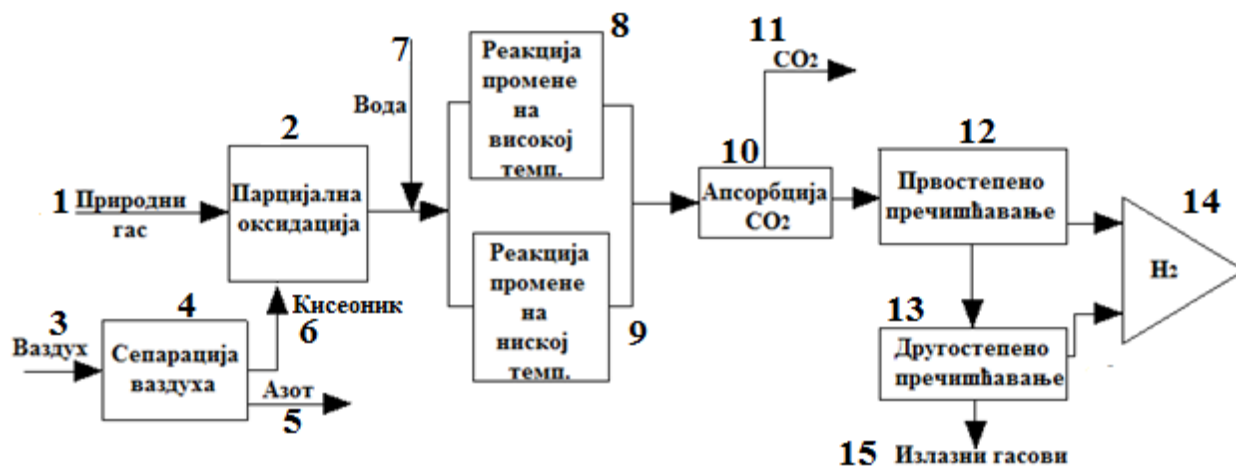
нов и јошувек у фази развоја и усавршавања. Многи научници су противници примене секвестрације у океанима због потенцијалне могућности измене биодиверзитета тог воденог екосистема, као и редукције рН вредности океанске воде. Цена производње водоника 2005. године била је \$3/kg H₂, затим 2010. \$1,50/kg H₂ и апроксимативно се повећала ефикасност са 68% на 75%. [8]

3.2.2 Парцијална оксидација

Још један комерцијални метод производње водоника из угљовоника је парцијална оксидација, код које метан (или неки други енергент као што је нафта) оксидује и у хемијској реакцији настаје угљен-моноксид и водоника:



Ова реакција је егзотермана и није неопходан идиректни измењивач топлоте. Због високе температуре на којиј се рекција одвија ни катализатори нису неопходни, али је могуће повећати ефикасност њиховом употребом.



Слика 12. – Блок дијаграм постројења за парцијалну оксидацију [12]

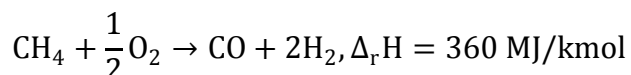
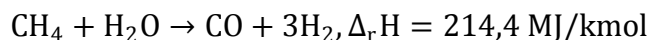
1-довод природног гаса; 2- реактор парцијалне оксидације; 3- довод ваздуха; 4- сепаратор ваздуха; 5- одвод продуката сепарације; 6- довод кисеоника; 7- довод воде; 8- реактор високе температуре; 9- реактор ниске температуре; 10- апсорбер; 11- одвод CO₂; 12,13- апсорбери високог притиска; 14- складиште водоника; 15- одвод пречишћених гасова

Постројење за парцијалну оксидацију (слика 12) садржи реактор парцијане оксидације (2), затим реактор промене (8,9) и елементе за пречишћавање излазног гаса (12,13). Постројења малих размера која раде на принципу парцијалне осидације су у последње време постала комерцијалнија, имају брз одзив рекције, пратећи брзе промене оптерећења, и могу радити са различитим енергетским изворима, као што су метан, метанол, етанол и бензин. Реактор парцијалне оксидације је погоднији од парног реактора

метана, код ког се топлота индиректно додаје путем измењивача топлоте. Ефикасност процеса парцијалне оксидације је у опсегу од 70% до 80%, поред тога укупна ефикасност је нешто мања у односу на реформирање јер су операционе температуре постојења доста више (1150-1500 °C) и самим тим губици топлотне енергије су већи, у овом процесу није могуће искоришћење излазне топлоте (у постојењима за парно реформирање метана топлоту излазних гасова је могуће искористити за повећање температуре паре која улази у реакцију, поред тога пречишћени гас је могу искористити као гориво у процесу сагоревања и тако обезбедити неопходну топлоту за ендотермну реакцију реформирања). У реактору парцијалне оксидације, реакција је егзотермна, топлоту пречишћеног гаса није могуће у потпуности искористити. Зато што су компактнији и не захтевају индиректну измену топлоте (као у парним реформаторима), предложено је да парцијални оксидациони системи могу коштати мање од реформатора паре, али остала два процеса, реакција промене и пречишћавање гаса су скупљи.

3.2.3 Аутотермално реформирање

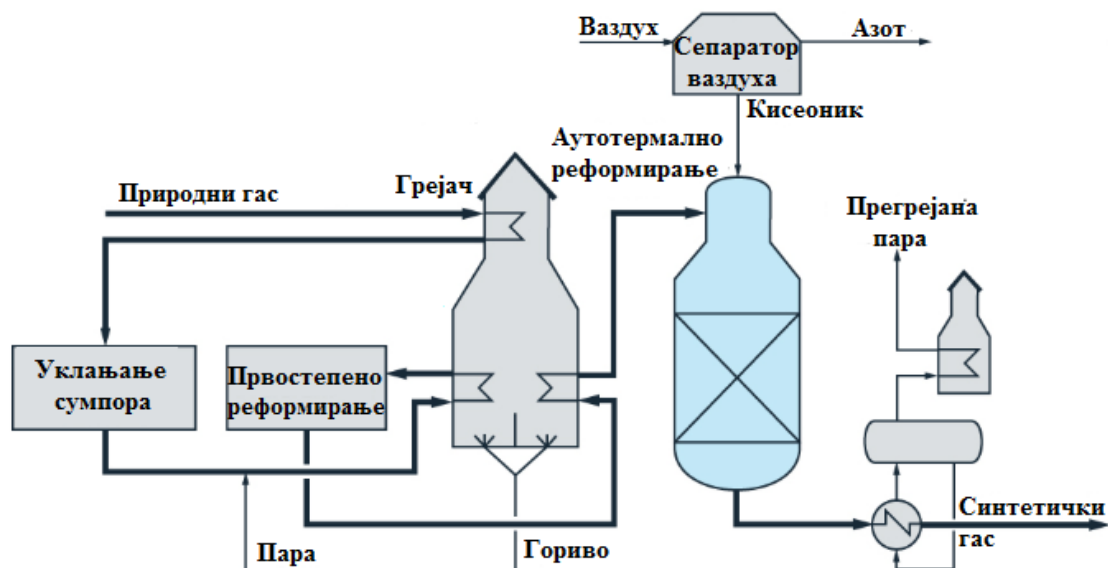
Аутотермално реформирање комбинује процес парног реформирања и парцијалне оксидације у једну заједничку реакцију, природни гас се парцијално оксидује у зони сагоревања, док се пара убризгава у зону парног реформирања метана. Пример хемијске реакције са метаном:



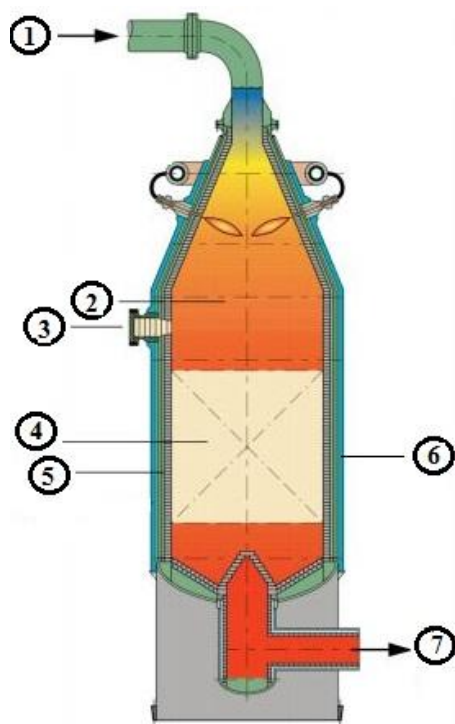
Уз одговарајући однос мешавине горива, ваздуха и паре, реакција парцијалне оксидације обезбеђује сву неопходну топлоту за одговарајућу каталитичку реакцију парног реформирања. За разлику од парних реформера метана аутотермални реформери не захтевају екстерни извор топлоте или индиректне измењиваче. То чини процес аутотермалног реформирања једноставнијим и компактнијим, и у одређеним сегментима јефтинијим. Тако да системи аутотермалног реформирања нуде већи степен ефикасности него системи парцијалне оксидације, где није могуће искористити излазну топлоту. Као и код система парног реформирања и парцијалне оксидације елементи за реакцију промене и пречишћавање синтетичког гаса су неопходни. Шематски приказа аутотермалног постројења дат на слици 13.

За природни гас једини предтретман који је обавезан је одсумпоравање. Пошто је реакција каталитичка, катализатори могу бити затровани чак и веома малом количином сумпора. Затровање катализатора резултује апсорбцијом сумпора на каталитичку површину и тако се смањује значаја каталитичке активације, као и укупан степен ефикасности постојења. Присуство сумпора на катализаторима може бити трајно и због тога је предтретман одсумпоравања природног гаса круцијалан за производњу водоника. У самој реакцији одсумпоравања природног гаса први корак је уклањање течних супстанци из извора угљо-водоника проласком кроз специјални резервоар, затим

рециклирани водоник реагује у гасовитој смеси са сумпором и формира H_2S , који реагује са цинк-оскидом и формира цинк-сулфид који се уклања као чврсти отпад. Процес одсумпоровања одвија се на температури од 260 до 430 °C и притиску од 50 bar-a.



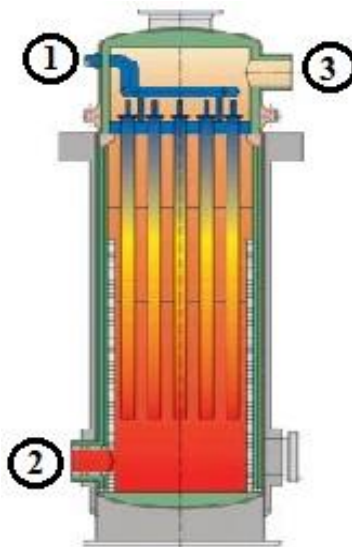
Слика 13. – Шематски приказ аутотермалног постројења [9]



Слика 14. – Илустрација аутотермалног реформера [12]

1- довод кисеоника; 2 - комора за сагоревање (900-1150 °C); 3- главни довод из предреформера; 4- катализатори; 5- ватростална мембрана; 6- водена мембрана (омотач који штити површину апарата од прегревања); 7- одвод реформираниог гаса, притисак: 1-80 bar-a

Првостепено реформирање или предреформирање користи у циљу конвертовања тешких угљо-водоника у метан као приоритет за реакцију реформирања. Реактори предреформира обично садрже катализаторе на бази никла и углавном нискотемпературе јединице адијабатичког реформирања паре. Температуре у процесу је у опсегу од 350-550 °C. Постоји неколико предности примене предреформирање али главна је оптимизација процеса реформирање што резултује мањом протрошњом енергента а такође и димензије реактора су мање.



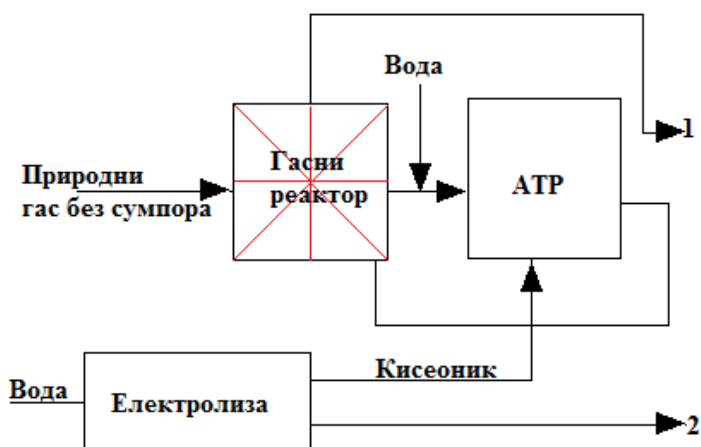
Слика 15. – Илустрација гасног реформера [12]

1- вод за снабдевање природним гасом и паром; 2- врео гас из реформера; 3- реформиран гас

Пример софистицираног предреформера је гасни реформер (слика 15), који се још назива и конвективни реформер. Разлика у односу на парне реформере метана је температурни опсег и начин размене и генерисања топлоте, док се код парних реформера топлота добија екстерним сагоревањем природног гаса у систему реформера, цеви и горионика, гасни реформер ради као измењивач топлоте, апсорбује енергију конвективним прелазом топлоте са другог гаса. У интегрисаном систему гасни реформер може да се користи као предреформер а такође и измењивач топлоте који хлади синтетички гас неопходан за реакцију промене.

3.2.4 Комбиновање процеса електролизе са аутотермалним реформером

Поред класичних појединачних процеса добијања водоника могуће је и комбиновати електролизу са процесом аутотермалног рефомирања тако што се уместо апарата или јединице за сепарацију ваздуха, која служи за издвајање кисеоника, користи директно као продукт кисеоник из процеса електролизе (слика 16).



Слика 16.- Блок дијаграм комбинованог процеса добијања водоника [12]
АТР-аутотермални реактор

Природни гас прво подлеже третману одсумпоровања пре уласка у гасни реактор. Са коришћењем електролизе расте и потрошња електричне енергије. Разлика у односу на класични систем је одсуство јединице за сепарацију ваздуха. Остали елементи су идентични као код процеса аутотермалног рефомирања; вод 1- апсорбери на високој и иској температури за реакцију промене, затим апсорбер угљен-диоксида који врши одстрањивање штетног гаса из синтетичке смеше и јединице за пречишћавање излазног гаса. Поред стандардних путева водоника постоји још један додатни вод путем ког водоник произведен у процесу електролизе долази до складишта као финални производ. Процењује се да 70% H_2 је произведено процесом аутотермалног рефомирања а осталих 30% процесом електролизе воде. Температура сагоревања у гасном реактору је 700 °C а притисак 25 бара, у аутотермалном реактору температура сагоревања је нешто виша 1004 °C али и нешто нижи притисак од 24 бара и даље се он апроксимативно смањује у даљем току постројења.

4 Примена водоника

Водоник је врло важна индустријска сировина. Користи се, између осталог у:

- синтези амонијака и метанола,
- производњи горива за моторна возила хидрогенацијом угљеника, нафте и катрана
- заваривању и топљењу метала
- пуњењу ваздушних балона и бродова
- редукцији металних оксида у метале
- хидрогенацији уља у масти
- процесима сагоревања (индустрије стакла, обрада драгог камења, сечења и заваривања метала)
- хемијској индустрији за производњу синтезних смеша, редукцији, хидрогенизацији и десулфуризацији
- гориве ћелије, складиштење електричне енергије
- инструменталној аналитици
- метеорологији, у производњи ел. енергије итд.
- електроници
- производњи полупроводника
- стварању редукционих атмосфера у металургији, рафинацији метала, у термичкој обради метала

У табели 2 могу се видети предности и недостаци коришћења водоника као енергента.

Табела 2. Предности и недостаци коришћења водоника као горива [2]

Предности	Недостаци
• висока енергетска вредност • неограничене количине доступне у једињењима • изгарањем настаје хемијски чиста вода • цевоводима се може разводити • лакше се складишти и чува него електрична енергија	• висока цена и често слаба исплативост издвајања водоника из једињења • обилно цурење водоника кроз спремнике и цевоводе, због екстремно малих молекула • водоник дифузијом продире у разне метале и нарушава њихову кристалну решетку чинећи их кртима • опасност за озонски слој јер редукује озон у воду

Веома интензивно се ради на кориштењу водоника као горива. Технологија је врло слабо распрострањена.

У хемијском смислу, водоник није извор, већ spremник енергије, јер није природно набављив у елементарном облику. У случају успешне и одрживе нуклеарне фузије у нуклеарној електрани, био би извор огромних количина енергије.

Велике количине H_2 се користе у нафтној и хемијској индустрији. Највећа примена је код побољшања фосилних горива и у производњи амонијака. У петрокемији H_2 се користи у процесима као што су: хидрокрековање, каталитичко реформирање бензина, изомеризација и алкилација. H_2 се исто користи у повећању засићења незасићених масти и уља (користи се за добивање маргарина). Такође је сировина за добивање хлороводоничне киселине, а користи се и као редукциони агенс за минералне сировине или руде.

Водоник је изузетно растворан у многим ретким и прелазним металима, а растворан је и у нанокристалима и аморфним металима. Растворљивост у металима утиче на локалне деформације или нечистоће у кристалним решеткама, тако да метали постају кртки и ломљивији, што ствара велике проблеме у металургији, у изради цевовода и металних резеоара. Понекад се то може решити, ако водоник се прочисти проласком кроз дискове паладијума.

Гасовити водоник H_2 користи се за хлађење ротора електричних генератора у електранама, зато што има највећу топлотну проводљивост од свих гасова. Течни водоник се користи у испитивању суперпроводности код врло ниских температура. Будући да је гасовити водоник H_2 скоро 15 пута лакши од ваздуха, некад се користио за балоне на врући ваздух.

У новије време гасовити водоник H_2 меша се са азотом за добијање *формирајућег гаса* (око 5% водоника у азоту) који се користи код поступка лоцирања, или утврђивања пропуштања код разних цевовода у аутомобилској, хемијској индустрији, електранама, ваздухопловству и телекомуникацијама. Водоник се користи као додатак храни (E 949) за проверу конзервиране хране. [2]

4.1 Гориве ћелије

Електрохемијска ћелија је уређај који претвара хемијску у електричну енергију. Она се састоји од електролита који испуњава простор између електрода. У батерији, електроде су хемијски различите, што изазива електрични потенцијал између њих. У горивој ћелији, електроде су хемијски сличне али је једна снабдевена горивом, а друга оксидантом, стварајући електрични потенцијал између њих. Спољним затварањем електричног кола електрохемијске ћелије, може се остварити протицање струје и стварање електричне снаге. Електрична енергија која се троши у спољашњем колу, генерисана је хемијским променама унутар ћелије. Ова електрична енергија никад није већа од смањења слободне енталпије пратећих хемијских реакција у ћелији. [10]

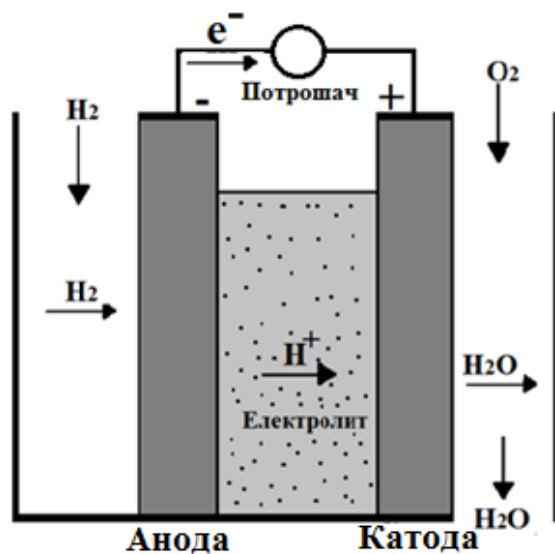
Подела и основне карактеристике горивих ћелија:

- Алкалне гориве ћелије (**alkaline fuel cells – AFC**) су једне од најраније развијених. Коришћене су још у Америчком свемирском програму “60-их година. Веома су подложне контаминацији, па је за њихов рад неопходан искључиво чист водоник и кисеоник;
- Гориве ћелије чији је рад заснован на фосфорној киселини (**phosphoric-acid fuel cell – PAFC**). Ова врста горивих ћелија захтева већу радну температуру од најзаступљенијих PEM горивих ћелија, па су зато неоподобне за аутоиндустрију;
- Гориве ћелије са чврстим оксидом (**solid oxide fuel cell – SOFC**) захтевају радну температуру од око 1000 °C. Ово представља озбиљан проблем, али и предност, јер се добија водена пара под великим притиском која се може искористити за покретање турбина које могу да произведу додатну електричну енергију;
- Гориве ћелије од ливених карбоната (**molten carbonate fuel cell – MCFC**) функционишу на температурама од око 600 °C па за изградњу резервоара нису неопходни неки посебни материјали, као за SOFC. Ово им смањује укупну цену изградње. Њихова предност је иста као и код SOFC: пара за додатну производњу електричне енергије.[10]
- Гориве ћелије са полимерном мембраном (**proton exchange membrane – PEM**). Ниска радна температура и велика специфична енергија по јединици масе.

Карактеристике горе наведених типова дате су у табели 3.

Табела 3. Карактеристике различитих врста горивих ћелија [11]

Горива ћелија	Електролит	Радна температура (°C)	Електрохемијска реакција
PEM	Чврста органска поли-перфуросумпорна киселина	60-100	анода: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ катода: $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
AFC	Водени раствор калијум хидроксида	90-100	анода: $\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ катода: $1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$
PAFC	Течна фосфорна киселина	175-200	анода : $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ катода: $1/2 \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	Раствор литијума, натријума и калијум карбоната	600-1000	анода: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$ катода: $1/2 \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	Чврсти цинк оксид	600-1000	анода: $\text{H}_2 + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ катода: $1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2^-$



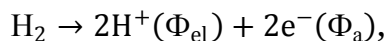
Слика 17.- Шема водично-кисеоничне гориве ћелије [10]

Структура гориве ћелије, приказана на слици 17 је изненађујуће једноставна. Две порозне металне електроде раздвојене су простором испуњеним електролитом, флуидом или чврстом материјом, у којој гориво или оксидант могу дисоцирати на јонске компоненте. Гориво и оксидант, који се испоручују различитим електродама, дифундују (пролазе) кроз порозни материјал електрода у електролит. На аноду (негативна електрода) електрони прелазе из електролита, формирајући у њему позитивне јоне. Катода (позитивна електрода) емитује електроне у електролит да формирају негативне или неутрализују позитивне јоне.

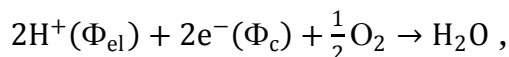
Ако су електроде повезане електричним проводником са спољним оптерећењем, као што је приказано на слици 17, струја ће потећи (у смеру супротном од казаљке на часовнику) и електрични рад ће бити потрошен на спољашње оптерећење, јер је електрични потенцијал катодe већи него аноде. Унутар гориве ћелије, електрично коло се затвара кретањем јона кроз електролит.

Код водонично-кисеоничне гориве ћелије водоник и кисеоник се доводе до порозних електрода, раздвојених електролитом, у коме се електрична струја остварује кретањем водоничних јона. У спољашњем електричном колу, струја се остварује кретањем електрона. Производ оксидације, вода се формира на катоди.

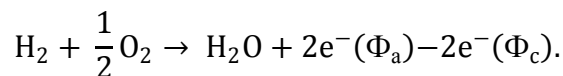
Хемијска реакција која производи електричну енергију, коју троши спољашњи потрошач, одиграва се парцијално на свакој електроди. Узимајући као пример водонично-кисеоничну гориву ћелију, површинска реакција на аноди, кад се јонизује молекул горива, водоника улазећи у електролит је:



где је Φ_{el} електрични потенцијал електролита, а Φ_{a} електрични потенцијал аноде. У овој реакцији електрон одлази у аноду на свом потенцијалу Φ_{a} , док водоник одлази у електролит на потенцијалу Φ_{el} . На катоди оксидациона реакција је:



где је Φ_{c} електрични потенцијал катодe. Финални ефекат реакције на обе електроне је у производњи воде и кретању у спољном електричном колу, што је представљено једначином:



У овој општој реакцији, молекули водоника и кисеоника производе молекул воде. У процесу, за сваки молекул водоника, два електрона прелазе са ниског потенцијала аноде на виши потенцијал катодe у спољашњем електричном колу, производећи електрични рад. Ако је q_{e} наелектрисање електрона и m_{H_2} маса молекула водоника, тада је електрични рад

у реакцији, по јединици масе горива једнак $I_e = (2q_e / m_{H_2})(\Phi_c - \Phi_a)$. Множењем бројиоца и имениоца са Авогадро-вим бројем, добијамо:

$$I_e = \left(\frac{2F}{M_{H_2}} \right) (\Phi_c - \Phi_a), \quad (4)$$

где је $F=9,6487e^4$ C/mol Fardey-ева константа и M_{H_2} молска маса молекулског водоника.

Други закон Термодинамике ограничава разлику потенцијала електрода $\Phi_c - \Phi_a$, која може бити достигнута, јер рад I_e не може бити већи од расположиве промене слободне енталпије у реакцији оксидације:

$$I_e \leq (\Delta g)_{H_2}; (\Phi_c - \Phi_a) \leq \frac{(\Delta g)_{H_2} M_{H_2}}{2F}, \quad (5)$$

где је једначина (4) искоришћена у замени израза за I_e . Десна страна једнакости у једначини (5) је тај могући максимум разлике потенцијала на електродама. За водонично-кисеоничну гориву ћелију на 20 °C и атмосферском притиску, та разлика може бити 1,225 V.

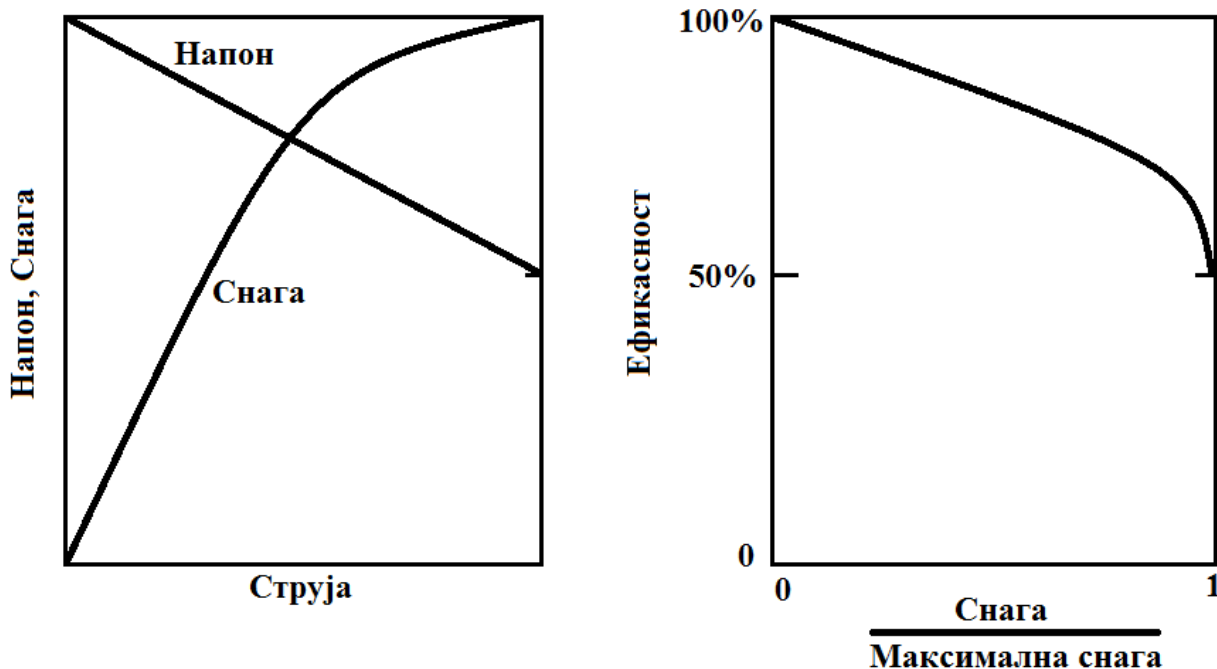
Максимална разлика потенцијала гориве ћелије, одерђена према слободној енталпији у оксидационој реакцији и једначини 3 је једнио достижна када ћелија ради у повратно режиму, ограничавајући струју на екстрмно мале вредности од ефекта нулте струје при отвореном спољашњем колу. За коначну вредност струје, постојаће пад напона на површинама електрода и у електролиту, који је потребан да преноси јоне горива до катоду у коначним износима, уз одговарајући пад разлике потенцијала електрода. Термодинамичка ефикасност η_{fc} гориве ћелије може бити дефинисана као однос добијеног рада из ћелије I_e и максимално могућег рада Δg :

$$\eta_{fc} = \frac{I_e}{\Delta g}. \quad (6)$$

Висока ефикасност горивих ћелија у поређењу са коришћењем топлотних мотора и директног процеса сагоревања горива у ваздуху, потичу од процеса на електродама где електростатичка енергија везивања молекула може бити директно конвертована у електростатичку енергију јона и електрона који се крећу у колу ћелије. Насупрот томе, у адијабатском процесу сагоревања, енергија горива се претвара у случајну кинетичку и потенцијалну енергију молекула продуката, која се не може у потпуности повратити у наредним корацима процеса.

Слика 18а приказује како се напон и снага гориве ћелије мењају са струјом, где електролит представља једини отпор електричној струји унутар ћелије. Ако вредност струје расте, напон ћелије опада линеарно од његове вредности, дате једначином (5). Излазна снага, која представља производ струје и напона, достиже максимум када је напон

50% од своје максималне вредности. Ефикасност гориве ћелије, дата једначином (6) се смањује са порастом снаге, како је приказано на слици 18б, до 50% при максималној снази ћелије. Када функционише при делимичном оптерећењу, горива ћелија може имати значајно већу ефикасност, у поређењу са топлотним машинама.



Слика 18.(а)- Промена напона и снаге у зависности од струје у горивој ћелији, **(б)** промена ефикасности у зависности од снаге [10]

Ради одржавања температуре гориве ћелије на константном нивоу, одерђена количина топлоте јој се мора одводити (једначина 7). Вредност одведене количине топлоте по једници масе горива q_{fc} је одређена Првим законом Термодинамике, примењеним на овај стационарни процес:

$$|q_{fc}| = H_d - I_e \geq H_d - \Delta g, \quad (7)$$

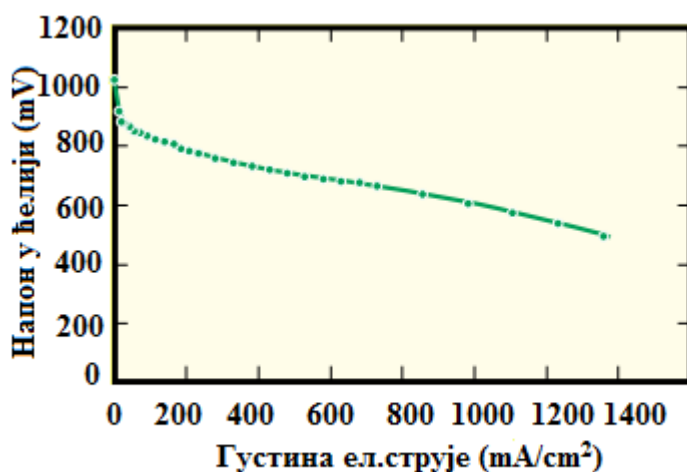
где је H_d доња топлотна моћ горива, а неједнакост указује на ограничење Другим законом Термодинамике. У горивим ћелијама, који се користе за производњу електричне снаге, топлота одведена од ћелије може бити искоришћена за производњу додатне електричне енергије у Rankine-овом циклусу, при том обезбеђујући константну радну температуру, на којој ћелија има одређену ефикасност. Овако комбинаовани циклус би могао имати веома велику ефикасност. [10]

4.1.1 Ефикасност РЕМ гориве ћелије

Конверзија енергије у горивим ћелијама може се симболично представити следећом једначином:

$$\text{Хемијска енергија горива} = \text{Електрична енергија} + \text{Топлотна енергија}$$

Једна идеална водонично-кисеонична горива ћелија би требало да обезбеди 1,16 V при нултој струју (условима отвореног струјног кола), на температури од 80 °C и атмосферском притиску од 1 bar. Одговарајућа мера ефикасности конверзије електричне енергије је максимална теоријска волтажа (напон) неопходана за адекватну водонично-кисеоничну реакцију. Сразмерно претходној констатацији ако ћелија функционише при напону од 0,7 V, искоришћење електричне енергије која се добија конвертовањем горива је 60%. Ако иста та горива ћелија ради на 0,9 V, максимална количина електричне енергије коју она производи износи 77,5% од укупног уложеног енергетског извора. Остала количина енергије (40% или 22,5%) јавља се у виду топлотне енергије. Карактеристична крива гориве ћелије, приказана на слици 19), репрезентује зависност напона на горивој ћелији од густине електричне енергије.



Слика 19.- Напон у водонично-кисеоничној РЕМ горивој ћелији у функцији од густине електричне струје [11]

Снага коју предаје горива ћелија (P), изражена у ватима (W), представља производ електричне струје I (A) и напона U (V). Снага је такође мера доступности одређене количине енергије ($E=P/t$), или обратно изражено у W/h, енергија представља снагу доступну у одрежећеном временском периоду (t) ($E=P*t$). Поред наведених маса и запремина ћелије су такође веома битни параметри. Специфична снага је еквивалентна

снази коју произведе горива ћелија у зависности од њене масе, густина снаге представља снагу произведену по јединици запремине. Најповољнији услови ефикасног коришћења и примене горивих ћелија јесу минимална маса и запремина а генерисање максималне снаге, што су маса и запремина мање а притом снага максимално могла у одређеним границама то је цена горивих ћелија мања. [11]

4.1.2 Прорачунавање идеалног напона гориве ћелије

Димензионисање максималног напона гориве ћелије полази од одређивања разлике енергије иницијалног процеса ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$) и финалног стања реакције (H_2O). Овакве претпоставке полазе од основних термодинамичких принципа и функционисања хемијских процеса, првенствено на основу Gibbs-ове „слободне” енергије. Максимални напон (ΔE) реакције ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$) кисеонично-водоничне гориве ћелије, при специфичној температури и притиску израчунава се на основу израза [$\Delta E = - \Delta G / n * F$], где је ΔG промена Gibbs-ове „слободне” енергије⁵ реакције, n број молова укључених у реакцију по броју молова H_2 , и Faraday-ева константа $F = 96\,487 \text{ J/V}$. Gibbs-ова „слободна” енергија (по молу водоника), при константном притиску од 1 bar (атмосферском), се мења у реакцији гориве ћелије и израчунава уз помоћ температуре, при којој се реакција одвија (T), променама енталпије ΔH и ентропије ΔS .

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S = -285800 \text{ J} - (298 \text{ K}) * (-163,2 \text{ J/K}) = -237\,200 \text{ J}$$

За кисеонично-водоничну гориву ћелију при атмосферском притиску и температури од 25 °C (298 K), напон ћелије је 1,23 V.

$$\Delta E = - \Delta G / n * F = -(237\,200 \text{ J}) / (2 * 96487 \text{ J/V}) = 1,23 \text{ V}$$

Како се температура мења, са собне на оперативну температуру гориве ћелије (80 °C, 353 K), тако се и вредности ΔH и ΔS мењају, али ипак температура расте за 55 °C. Према томе апсолутна вредност ΔG расте. Претпоставићемо су промене ΔH и ΔS занемарљиво мале.

$$\Delta G = -285\,800 \text{ J/mol} - (353 \text{ K}) * (-163,3 \text{ J/mol K}) = -228\,200 \text{ J/mol}$$

Тако да максимални напон ћелије опада са порастом температуре, са 1,23 V на температури од 25 °C на 1,18 V при температури од 80 °C.

⁵ У термодинамици, Гибсова слободна енергија је термодинамички потенцијал који представља меру „корисности“ или процесом иницирани рад који се може добити из термодинамичког система на константној температури и притиску (изотермски, изобарни процес).

$$\Delta E = -(-228\,200 \text{ J/mol}) / (2 \cdot 96\,487 \text{ J/V}) = 1,18$$

Ако би смо уместо кисеоника користили ваздух, уместо чистог кисеоника, коришћењем влажног ваздуха и водоника, уместо сувих гасова, даље смањује максимални напон који се може добити из ћелије до 1,16 V на температури 80 °C и притиску 1 bar.

4.1.3 Количина топлоте коју генерише ћелија

Горива ћелија димежија 100 cm², функционише при слећим условима: атмосферски притисак 1 bar, температури 80 °C, јачина струје коју генерише 60 A (0,6 A/cm²). Могуће је одредити вишак топлоте коју генерише ћелија.

Топлотна снага = Укупна генерисана снага – Електрична снага

$$\begin{aligned} P_{\text{heat}} &= P_{\text{total}} - P_{\text{electrical}} = \\ &= (V_{\text{ideal}} \cdot I_{\text{cell}}) - (V_{\text{cell}} \cdot I_{\text{cell}}) = \\ &= (V_{\text{ideal}} - V_{\text{cell}}) \cdot I_{\text{cell}} = \\ &= (1,16 \text{ V} - 0,7 \text{ V}) \cdot (60 \text{ A}) = 0,46 \text{ V} \cdot 60 \text{ (J/V)/s} \cdot 60 \text{ s/min} = 1656 \text{ J/min} \end{aligned}$$

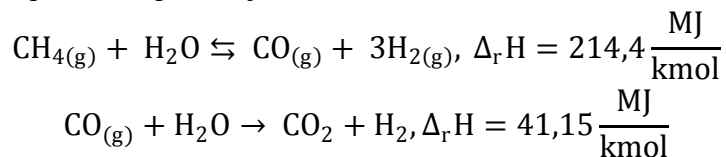
Ова ћелија генерише око 1,7 kJ топлотне енергије у сваком минуту свог рада, док производи 2,5 kJ (2520 J) електричне енергије у току једног минута. [11]

5 Енергетска ефикасност

5.1 Анализа термичке ефикасности процеса парног реформирања

Границе термалне ефикасности процеса ПРМ анализиране су на основу расподеле енергије и “анализе сужења”. Композитивне криве размењивача топлоте карактеришу се уз помоћ унутрашњих сужења, а унутрашња сужења одређују градине ефикасности самог процеса. Аналитичко решење за одређивање граница ефикасности процеса засновано је на познавању расподеле енергије у кривама размењивача топлоте. Ово решење се у даљим процесима анализе искористити за прецизно одређивање енергетске ефикасности било ког низа реакција без обзира на услове који одређују дати процес.

Процес парног реформирања метана (ПРМ) је најмасовније коришћен поступак добијања метана, и користи се већ ското 70 година. Овај процес карактерише конвертовање угљо-водоника (метана), у реакцији парног реформирања, на водоник и оксиде угљеника. Упрошћена реакција:



Свеобухватна реакција је ендотермна и одвијасе при високим температурама (изнад 753 К). Топлота неопходна за одвијање реакције обезбеђује се сагоревањем мешавине горива и ваздуха. Процес сагоревања као и процес реформиња одвијаја се у цевима реформера које су део велике коморе за сагоревање, и део топлоте из процеса сагоревања се преноси, путем гаса, на цеви реформера. Постројење се снабдева угљо-водоником, као и паром (познатијом као процесна пара), затим преноси до цеви реформатора у којима се одвија цео процес реформирања преко катализатора, на рачун сагореле топлоте. После имплементације топлоте нуспродукт сагоревања су отпадни димни гасови, из дела у коме се врши сагоревање горива, а из дела реформера то је синтетички гас (сингас). Синтетички гас састоји се од : H_2 , CO , CO_2 , неконвертованог CH_4 и процесне паре. Затим синтетички гас из реформера улази у други низ реакција где угљен-моноксид (CO) регулије са паром и формира се водоника (H_2) и угљен-диоксид (CO_2). У финалној фази овог процеса неопходно је одвојити водоника од синтетичког гаса процесом сепарације под притиском да би се добио производ адекватан за употребу у индустрији. Модерни процеси ПРМ такође разматрају размену топлоте.

Примена размењивача топлоте омогућава загревање тока паре који улази у реформер а такође и хлађење тока паре који напушта реформер. Поред тога задржава одређену количину топлоте која се налази у сингасу и издувним гасовима и формира нови ток у сиситему омогућавајући проток излазне паре. Излазну пару је могуће послати другим потрошачима и може се искористити на различите начине.

Процес ПРМ може се посматрати као процес конвертовања енергије, конвертује се енергија која се налази у угљо-водонику и сагорелом гориву у друге облике енергије, водоника и излазне паре. Ефикасност процеса конвертовања енергије може се дефинисати следећом формулом:

$$\eta = \frac{E_{H_2}/F_{H_2}}{(E_{raw} - Q_{exp})/F_{H_2}} \quad (8)$$

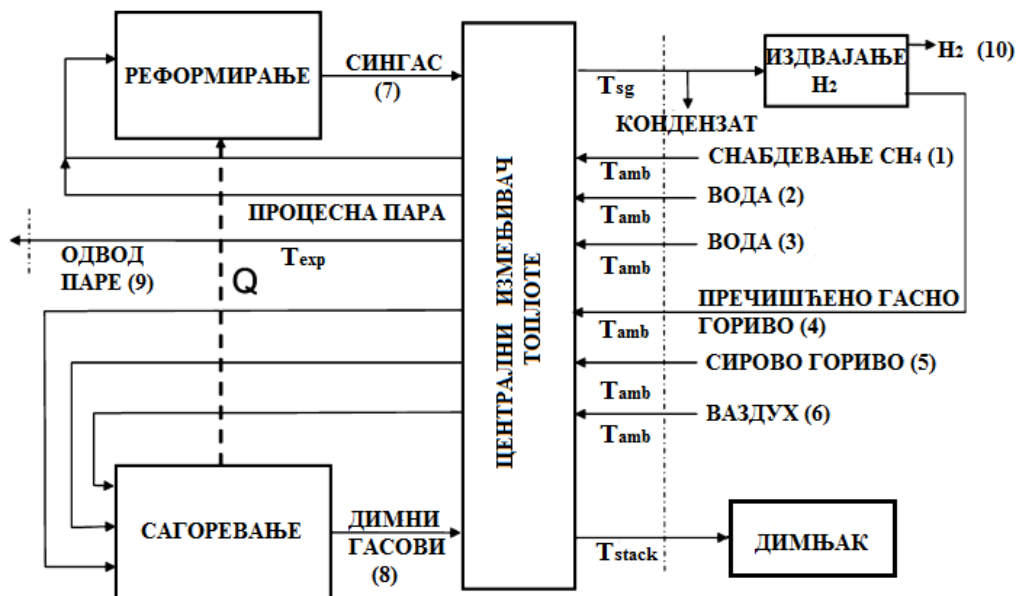
E_{H_2} у једначини (8) укупна количина енергија производње водоника, F_{H_2} брзина производње водоника, E_{raw} укупна количина енергије којом се систем снабдева (потрошња сирове енергије), Q_{exp} количина топлоте излазне паре. Једначина (6) односи се на термичку ефикасност процеса ПРМ у тај биланс енергије није укључена електрична енергија.

Количина топлоте молекула водоника: $E_{H_2}/F_{H_2} = 12102 \text{ kJ/Nm}^3$ (на основу високих температура загревања) и $E_{H_2}/F_{H_2} = 10240 \text{ kJ/Nm}^3$ (на основу ниских температура загревања).

Израз за специфичну енергије у процесу: $\varepsilon = (E_{raw} - Q_{exp})/F_{H_2} \quad (9)$

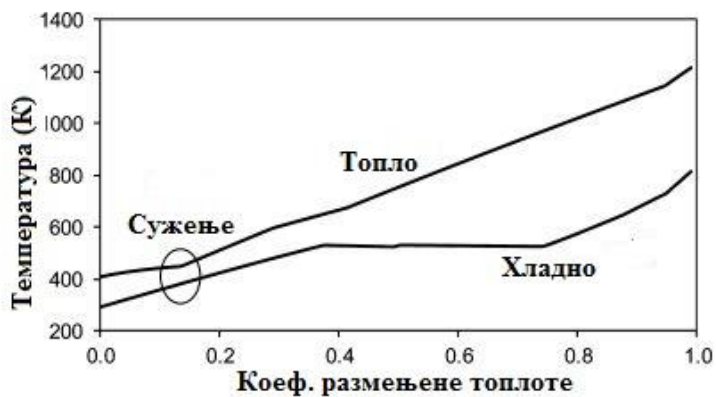
Специфична енергија комерцијалног процеса ПРМ варира и износи од 12288 до 13777 kJ/Nm^3 за ниске температуре загревања, и апроксимативно за високе температуре загревања од 13628 до 15204 kJ/Nm^3 . Тако да термичка ефикасност типичног комерцијалног процеса ПРМ је у границама од 80 до 90% (при високим темп. загревања).

Постоји значајна разлика (раскорак) између потрошње специфичне енергије и топлотне енергије неопходне за производњу водоника. Познавање тих различитости, у теоретском смислу, омогућава разумевање граница енергетске ефикасности процеса ПРМ. Тај “раскорак” кватификује се као губитак топлотне енергије у процесу. Састоји се од топлотних губитака синтетичког гаса и димних гасова, као и од количине топлоте коју емитује целокупно постројење (његови саставни елементи, коеф. пролазности топлоте у зависности о материјала од којих су направљени). За дате услове процеса сагоревања и реформирања, коефицијент пролазности топлоте, и други стандардни параметри као што су количина водоника која се филтрира из синтетичког гаса, енергетска ефикасност процеса зависи искључиво од прерасподеле топлотне енергије, њених добитака и губитака. Ако систем правило функционише то значи да је могуће имати више топлотних добитака тј. мању количину отпадне топлоте. [12]



Слика 20.-Блок дијаграм процеса ПРМ (граница процеса линија црта-тачка) [12]
 T_{sg} [K]- температура сингаса, T_{amb} [K]-температура амбијента, T_{stack} [K]- температура димних гасова

Анализа „сужења”, централног измењивача топлоте, користи се за репрезентовање мреже размене топлоте у процесу ПРМ. Постоји шест хладних токова (снабдевање метаном, два тока воде, два тока горива и ваздушни ток) и два хладна тока (синтетички гас и димни гасови) који улазе у измењивач топлоте. Ово представљање круцијално је из следећа три разлога. Први, измењивач топлоте комбинује све хладне токове у један главни ток ниске температуре и све топле токове у један главни ток високе температуре. Затим се врши спајање или сврставање највише температуре из тока високе температуре у највећу температуру неопходну за формирање хладног тока. Као резултат, добија се најмањи губитак ексергије и највећа количина искоришћене топлоте.



Слика 21.- Крива размене топлоте у измењивачу [12]

На слици 21 могу се уочити карактеристичне зоне, као што су два нагнута дела криве хладног тока, која карактеришу температуру предгревња угљо-водоника, воденог тока, горива и ваздуха. Део криве приказан равном линијом карактерише температуру засићене паре која се формира у резервоару, а кривна на линији тока високе температуре формира карактеристично сужење. Температура сужења је еквивалентна тачки росе синтетичког гаса.

Други, третирање система размене топлоте константном и једноличном количином енергије за процес ПРМ је неадекватно и неопходна је разлика (сужење). Ефикасност система ПРМ одређује се на основу Другог закона термодинамике, који узима у обзир количину размењене топлоте. Трећи разлог, познавање температура у сужењу омогућава детаљну математичку анализу.

У теорији постоје одређене претпоставке да је могуће повећати коеф. термичке ефикасности у колико се повећа температура излазне паре. Као могуће решење намеће се смањење температуре димних гасова, као и латентне топлоте кондензације паре. На одговарајућем степену ефикасности температура гасова је 322 К, што је испод тачке росе од 332 К. У пракси латентна топлота димних гасова никад није била искоришћена, иако би то повећало степен ефикасности за 5-10 %, наиме услед спуштања температуре димних гасова настаје интензиван проблем корозије коју проузрокује SO₃. [12]

5.2 Поређење процеса производње водоника

Табела 4.- Преглед параметара ефикасности, потрошње електричне и топлотне енергије у циљу масовне производње водоника [13]

Метод	Потошња топлотне енергије (GJ/h)	Утрошена електрична енергија (MW)	Степен ефикасности постојења, η_p	Термички степен ефикасности, η_t
Парно реформирање метана	1897,0	2,03	0,82	0,82
Парно реформирање метана + H ₂	2445,3	2,30	0,78	0,78
Парцијална оксидација	754,6	29,8	0,78	0,81
Аутотермално реформирање	887,7	27,1	0,82	0,84
Електролиза	-	962	0,62	-
Комбиновање електролизе и аутотермалног реформирања	642,7	335,2	0,75	-

У циљу смањења количине штетних гасова коју емитују постројења сагоревањем природног гаса могуће сагоревати одређену количину добијеног водоника директно у пећима у процесу ПРМ. Са еколошке стране је ово доста повољно али то би значило да постројење треба да произведе већу количину водоника (око 37%) а такође операциона температура пада са 700 на 650 °C.

У табели 4 дати су резултати поторшње електричне и топлотне енергије неопходне за масовну индустријску производњу водоника. Као параметар захтева производње узета је вредност од 500 тона у једном дану, то може задовољити 10% укупног горива на бази водоника у Европи које је предвиђено за 2030. годину. Еквивалент ове количине водоника од 500 t/дану је електрична енергија од 19,7 GW/h, а претпоставља да постројење ради 347 дана у години и то доводи до укупне вредности од 6,8 TW/h. На основу података да Toyota Mirai, јапански аутомобил који покрећу гориве ћелије, има потрошњу од 1 kg на пређених 100 km, 500 t/дану довољно је за покретање 1,4 милиона возила, што доводи до закључка да 1 kg H₂ у енергетском смислу одговара 4 l нафте (око 7 kg угља).

Претходна табела показује да је степен ефикасности производње водоника већи у процесима сагоревања природног гаса (све вредности у табели 4 дате су на основу ниже температурне вредности). На основу виших температурних вредности коефицијент ефикасности за процес ПРМ је 0,87 а за процес електролизе 0,73. За масовну производњу процес електролизе је неподобан због велике потрошње електричне енергије, за чију су производњу у случају да се она добија из необновљивих извора потребни додатни енергенти. Процес електролизе је у еколошком смислу подобнији јер нема емисије штетних гасова. Са друге стране процес ПРМ је доста ефикаснији и применом одређених метода сепарације CO₂ могуће је, као и у процесу електролизе воде добити 99% водоник. Недостатак овог процеса је велика количина топлотне енергије која је неопходна за конверзију угљо-водоника као и велика емисија штетних гасова. Цена природног гаса у Норвешкој је 1,77 €/kg (у Србији 0,77 €/kg) а цена производње водоника из природног гаса је три пута већа, док су цене електричне енергије: Норвешка 0,16 €/kWh; Србија 0,02 €/kWh; САД 10 cents/kWh. Теоретски за масовну производњу водоника од 500 t/дану, за ПРМ би била 1,51 €/kg, а за електролизу 1.76 €/kg. Процес електролизе најоптималнији је за производњу од 150 t/дану преко тога трошкови превазилазе приходе.

У пракси у процесу електролизе (када се користе ротациони електролизери, 15 bar-a) потроши се 55 kWh/kg (180 kJ/kg), уколико се водоник додатно компримује за возила неопходно је још 15 kWh (54 kJ). Ако претпоставимо да се у индустријској електролизи примењују најефикаснији типови (алкална и РЕМ електролиза), при ефективној електричној ефикасности од 70-80%, то би значило да је за производњу 1 kg водоника (који има специфичну енергију од 143 MJ/kg или око 40 kWh/kg) 50-55 kWh електричне енергије. [13]

6 Складиштење водоника у возилима

У случају складиштења у возилима захтеви који водоник треба да задовољи веома су строги и јасни. То су пре свега: ефикасност, минимална могућа маса, сигурност, компактност, стабилност, економска исплативост и могућност од преласка 500 km. Раздаљина од 500 km захтева 5-10 kg водоника у зависности од масе возила. Иако данас постије бројни начини складиштења водоника ни један не може у потпуности одговорити на све захтеве тржишта, тако да је једна његово складиштење једна од главних препрека економске исплативости водоника као горива.

Водоник је могуће складиштити на следећа три начина:

- као компримовани гас у резервоарима под високим притиском
- у течном стању у резервоарима или термо-изолационим боцама (температура -253°C)
- у чврстом стању помоћу апсорбције или реаговањем са металима формирајући нове хемијске форме (хидриде)

Да би се реализовали сви технолошки прохтеви неопходноје окренути се елементарном истраживању композитних елемената (нових материјала) са циљем бољих перформанси система за складиштење водоника. Главне препреке су одржавање адекватних услова које овај гас захтеба, одржавање притиска и температуре, животни век материјала, стабилност компоненте, као и одржавање чистоће горива; наиме гориве ћелије захтевају максималну чистоћу H_2 . Ни један материјал не испуњава баш све услове за складиштење водника у електричним возилима које покрећу гориве ћелије. Главни изазов је коегзистенција разноликих параметара који искључују један другог.

Комерцијализоване технологије (табела 5) су: компримовање гаса на притиску од 700 bar-а (у композитним цилиндрима), складиштење течног водоника који захтева криогену температуру од -253°C , и складиштење у чврстом стању металних хидрида. [14]

Табела 5.- Статус технологије складиштења [14]

Технологије складиштења	Спец. тежина (kWh/kg)	Спец. запремина (kWh/l)	Цена (€/kWh)
Хемијски хидриди	1.6	1.4	8
Метални хидриди	0.8	0.6	16
Течни водоник	2	1.6	6
Компримовани гас	1.9	1.3	16

Закључак

Водоник представља врхунско еколошко синтетичко гориво, које може бити коришћено у горивим ћелијама за производњу електричне енергије, при високим ефикасностима и без емисије загађивача ваздуха. Два могућа процеса производње водоника су електролиза воде и разлагање метана. Оба ова процеса захтевају додатну енергију за њихово спровођење. Код разлагања метана неопходна је додатна количина метана уза сагоревање, ради обезбеђења топлоте, потребне за трансформацију метана у водоник. Што се тиче процеса електролизе воде он не може бити остварен само загревањем, због великог повећања слободне енталпије. Уместо тога, увећање слободне енталпије се обезбеђује електричном енергијом у електролитичкој ћелији и само мала количина топлоте је у процесу. Добијање електролитичког водоника је веома неефикасан процес, уколико се електрична енергија производи сагоревањем фосилних горива, зато што би топлотна моћ добијеног водоника била мања него једна трећина топлотне моћи сагорелог горива у термоелектрани.

Коришћењем водоника у возилима и термоелектранама, уместо фосилних горива, указују на нулту емисију угљендиоксида. Међутим, уколико се водоник производи трансформацијом фосилних горива, ту нема редукције емисије угљендиоксида, у многим случајевима са повећаном емисијом угљендиоксида расту и трошкови. Поред тога ако је водоник добијен електролитички трошкови његовог складиштења и транспорта су такође веома скупи, тако да је његова производња економски најприхватљивија на месту производње електричне енергије.

Са друге стране производња водоника из фосилних горива дозвољава хватање и ускладиштење CO_2 . У овом сценарију, фосилно гориво се трансформише у неугљенично гориво, H_2 , док се CO_2 , који се формира у том процесу, може хватати и складиштити под земљом или у океану, спречавајући његову емисију у атмосферу, која би уследила после директног сагоревања фосилног горива. На овај начин 60% до 80% топлотне моћи фосилног горива се може користити, уз смањење или елиминисање емисије CO_2 .

Електрохемисјка ћелија или горива ћелија, снабдевена горивом и оксидантом, може претворити део енергије горива директно у електричну енергију. Функционисање је слично батерији, електрохемијска реакција на позитивној и негативној електроди генерише електричну струју унутар ћелије, која тече кроз спољашње коло, попут електричног генератора. Ове реакције представљају оксидацију горива на умереним температурама, знатно нижих од оних унутар топлотних мотора. Ефикасност гориве ћелије је око 45%.

Термодинамика представља водич за побољшање перформанси система за сагоревање али не може да замени иновације и изуме, који ће остварити то побољшање.

Литература

[1]

<https://sr.wikipedia.org/sr/%D0%A4%D0%BE%D1%81%D0%B8%D0%BB%D0%BD%D0%B0%D0%B3%D0%BE%D1%80%D0%B8%D0%B2%D0%B0#%D0%90%D0%BB%D1%82%D0%B5%D1%80%D0%BD%D0%B0%D1%82%D0%B8%D0%B2%D0%B5>

[2] <https://www.analogija.com/strane/vodonik.html>

[3] <http://fizis.rs/diskretni-spektar-vodonikovog-atoma/>

[4] https://en.wikipedia.org/wiki/Alkaline_water_electrolysis

[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Polymer_electrolyte_membrane_electrolysis#cite_note-carmo2013a-3

[6] https://en.wikipedia.org/wiki/High-temperature_electrolysis#References

[7] Марчета Канински МП, Стојић ДЈ, Шапоњић ДП, Поткоњак ДИ, Миљанић СС. “Comparison of different electrode materials-energy requirements in the electrolytic hydrogen evolution process”, J. Power Sources, 2006

[8] <file:///C:/Users/home/Downloads/6hydrogenproductionsteammethanereforming%20.pdf>

[9] <https://www.topsoe.com/products/equipment/syncortm-autothermal-reformer-atr>

[10] Скрипта из предмета Енергија и животна средина; James A. Fay, Golomb, “Energy and Environment”, Oxford University Press, New York, 2002

[11] <http://www.dartmouth.edu/~cushman/courses/engs171/FuelCells-article.pdf>

[12] <http://www.airproducts.com/~media/Files/PDF/industries/en-analysis-of-thermal-efficiency-limit-of-steam-methane-reforming-process.pdf>

[13] Daniel Jakobsen, Vegar Atland, “ Concepts for Large Scale Hydrogen Production” Norwegian University of Science and Technology, Norway, 2016

[14] <http://www.fsec.ucf.edu/en/consumer/hydrogen/basics/production.htm>